N° d'ordre 2012ISAL0086
Année 2012

Mesurage en continu des flux polluants en MES et DCO en réseau d'assainissement

Présenté devant :
L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Pour obtenir :
Le grade de docteur

Formation doctorale : Génie Civil
Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie civil et Acoustique

Présentée par :
Mathieu Lepot

Soutenue le 01/10/2012 devant la commission d'examen

Jury MM

J.-L. Bertrand-Krajewski	Professeur	Directeur de thèse
M.N. Pons	Directeur de recherche	Rapporteur
F. Clemens	Professeur	Rapporteur
P. Germain	Professeur	Président du Jury
A. Torres	Professeur associé	Examinateur
G. Chebbo	Directeur de recherche	Examinateur
J. Tränckner	Maître de conférences	Examinateur

Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURHANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://ww2.ibcp.fr/ediss Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Geographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

RESUME

Le besoin croissant de données et de connaissances sur les flux polluants et leurs dynamiques a incité les professionnels travaillant autour des systèmes d'assainissement à mettre en place des études sur la production, le transfert et le traitement des polluants. Trois approches sont couramment et conjointement développées : la réalisation de campagnes de mesure, la modélisation et la métrologie en continu. Le sujet des travaux présentés dans ce rapport s'attache à l'outil métrologique pour le mesurage en continu des flux d'indicateurs de polluants (MES, DCO brutes et dissoutes) en réseaux d'assainissement. Le mesurage de ces flux implique deux parties indépendantes : la mesure des débits et la mesure des concentrations de ces indicateurs.

Les débitmètres s'appuient sur des technologies connues et fortement répandues mais non exemptes d'erreurs, dont les causes peuvent être assez variées. De plus, ces capteurs installés dans les systèmes d'assainissement ne sont pas rigoureusement étalonnables *in situ*, notamment en ce qui concerne les vitesses d'écoulement. Une méthodologie de vérification *in situ* des débitmètres par traçage à la rhodamine, utilisable pour des pseudo étalonnages, est présentée. En effet, l'injection ponctuelle d'un traceur dans un écoulement permet de calculer le débit et son incertitude d'une manière indépendante des capteurs en place. Cette méthodologie, en sept étapes, offre des résultats comparables à ceux fournis par des méthodes considérées comme des références (traçage au sel et débitmétrie électromagnétique). Des essais en réseaux unitaires ont été réalisés pour la vérification de débitmètres en place (cas d'un grand collecteur du Grand Lyon) et pour le calage de courbes de tarage (cas du Syndicat Intercommunal d'Assainissement Grand Projet).

Pour les mesures qualitatives des effluents, de nombreuses études antérieures ont montré de bonnes corrélations entre les indicateurs de la charge polluante et les signaux fournis par des turbidimètres et des spectromètres UV/visible. Un pilote expérimental et des campagnes d'échantillonnage sur des effluents prétraités de la station d'épuration de Fontaines sur Saône ont été mis en place pour répondre aux objectifs suivants : *i)* concevoir et tester un dispositif de mesure de nouvelle génération, *ii)* établir des modèles de régression entres différents capteurs (turbidimètres mono et bi-longueur(s) d'onde(s), conductimètre, pH-mètre, spectromètre UV/visible, capteurs à micro-ondes) et les concentrations des indicateurs pour des échantillons de temps sec, de temps de pluie et tout temps, *iii)* caractériser la performance de ces modèles et *iv)* tester la robustesse des méthodes proposées sous des conditions atypiques mais susceptibles d'être rencontrées en réseau d'assainissement.

Afin de répondre aux trois derniers objectifs, différentes actions ont été réalisées voire développées spécifiquement pour ces travaux : *i)* étalonnage des capteurs, *ii)* acquisition d'échantillons (mesurages des concentrations par les méthodes normalisées et enregistrement de paramètres physico-chimiques), *iii)* détection d'outliers dans des populations multivariées, *iv)* méthodes de régression de type Williamson et PLS, et leur combinaison et *v)* réalisation d'essais sur banc expérimental. Des évaluations systématiques d'incertitudes ont été effectuées.

Les résultats confirment les bonnes corrélations entre certains paramètres (turbidité, conductivité et spectre UV/visible) et les concentrations des indicateurs. Aucun capteur n'est le plus performant pour l'ensemble des indicateurs. La majorité des capteurs délivre des estimations comparables aux incertitudes près, mais ces estimations sont peu voire pas cohérentes avec les analyses effectuées sur échantillons si les caractéristiques des effluents varient.

Mots-clés : métrologie en continu, débitmétrie, traçage, comparaison, capteurs et incertitudes.

ABSTRACT

The increasing need of data and knowledge about pollutants loads and their dynamics has encouraged sewer systems operators to implement studies on the production, transfer and treatment of pollutants. Three approaches are currently and jointly being developed: measurement campaigns, modeling and continuous metrology. The subject of the work presented in this report focuses on metrological tools for continuous measurement of pollutant indicators (TSS, total and dissolved COD) in sewer systems. The measurement of pollutant loads requires two independent parts: flow measurement and measurement of concentrations of pollutant indicators.

Flowmeters are based on well-known and highly prevalent technologies but are not free of errors, whose causes can be very diverse. These sensors, once installed in sewer systems, can hardly be calibrated *in situ*, especially regarding flow velocities. A methodology for *in situ* verification of flowmeters, based on Rhodamine tracing experiments used for pseudo calibration, is presented. Indeed, the injection of a tracer in a flow allows calculating the flow and its uncertainty in a way independent of sensors in place. This methodology, in seven steps, provides results comparable to those provided by methods considered as standards (salt tracing, electromagnetic flow metering). Applications in combined sewers were conducted for *i)* verification of flowmeters (case of a main trunk sewer in Greater Lyon) and for *ii)* rating curves (case of the Syndicat Intercommunal d'Assainissement Grand Projet).

Regarding water quality measurements, many previous studies had shown good correlations between pollutant indicators concentrations and signals provided by turbidimeters and UV/visible spectrometers. A pilot facility and samples collected during campaigns carried out at outlet of the pre-treatment unit of the waste water treatment plant of Fontaines-sur-Saône were used to reach the following objectives: *i)* design and test a new generation of monitoring station, *ii)* establish regression models between various types of sensors (single and dual wavelength(s) turbidimeters, conductivity meter, pH-meter, UV/visible spectrometer, microwave sensors) and pollutant indicators concentrations for dry weather, wet weather and mixed samples, *iii)* characterize the performance of these models and *iv)* test the robustness of the proposed methods under conditions which are not frequent but nevertheless possible in sewers.

Various tools have been applied and developed, sometimes specifically, for this work: *i)* sensor calibration, *ii)* collection of samples (measurements of pollutant indicators concentrations by standard methods and recording of physical and chemical parameters), *iii)* detection of outliers in multivariate populations, *iv)* Williamson and PLS regressions and their combination, and *v)* tests on the pilot facility. Uncertainty assessment was systematically applied for all calculations.

The results confirm the good correlations between some parameters (turbidity, conductivity and UV/Vis fingerprint) and pollutant indicators concentrations. No sensor is the most efficient for all pollutants. The majority of sensors deliver similar estimates of indicators if one accounts for their respective uncertainties, but these estimates are a few or even not coherent with laboratory analyses if the characteristics of samples vary.

Keywords: continuous metrology, flow measurement, tracing, comparison, sensors and uncertainties

''Les cons ça osent tout, c'est même à ça qu'on les reconnaît.''
Michel Audiard.

''La seule certitude que j'ai, c'est d'être dans le doute.''
''La culture c'est comme la confiture, moins on en a plus on l'étale.''
Pierre Desproges.

AVANT-PROPOS

Cette thèse de doctorat a été effectuée au sein de l'entreprise Sépia Conseils et du LGCIE de l'INSA de Lyon, grâce à une convention Cifre de l'ANRT. Elle s'est déroulée dans le cadre de l'inter-observatoire HURRBIS (Réseau des observatoires français en hydrologie urbaine), en particulier comme un des éléments du projet collaboratif R2DS (Réseau de Recherche sur le Développement Soutenable) financé par la région Ile de France. Elle a également bénéficié de financements directs par le LGCIE, de l'infrastructure, de la logistique et des données de l'OTHU (Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine – www.othu.org) à Lyon. Le volet « flux polluants » faisait également partie du projet européen FP7 PREPARED et du programme de collaboration ECOS-Nord avec la Pontificia Universidad Javeriana de Bogota en Colombie.

REMERCIEMENTS

Puisque toute tentative de liste exhaustive de remerciements aboutirait immanquablement à de fâcheux oublis, les voici.

Je tiens à remercier ici l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la mise en place, au bon déroulement et aux relances parfois nécessaires pour mener à bien ces travaux : mon directeur de thèse, les membres du comité de thèse, les membres du jury, l'ensemble des personnels (administratifs, techniques et scientifiques) du Laboratoire de Génie Civil et Ingénierie Environnementale et l'ensemble des personnes avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : gestionnaires de réseaux d'assainissement, les fournisseurs des capteurs, l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, le Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique de l'INSA-UCBL, l'Ecole Supérieure de Chimie Physique et Electronique de Lyon, le CEMAGREF rebaptisé IRSTEA (Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture), les doctorants de Coulomb 1, les proches, les amis et la famille.

Chaque ensemble de cette liste a su apporter, à un moment ou à un autre, un souffle nécessaire pour l'obtention de ce grade.

Une dernière pensée pour mes ami(e)s étudiant(e)s en médecine : vous êtes coiffés au poteau, mais je serai toujours incapable de vous soigner.

SOMMAIRE

LISTES DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

LISTE DES SIGLES, ABREVIATIONS ET ACRONYMES

Sigle, Abréviation ou acronymes	**Signification**
4-20 mA	intensité enregistrée par les chaînes de mesure
0-10 V	tension de commande de variateur de fréquences
AR	Autoroute Rurale
ASU	Autoroute Suburbaine
AU	Autoroute Urbaine
Aut.	Autoroute
C_{MAX}	Concentration Maximale
CME	Concentration Moyenne Evènementielle
CM	Concentration Moyenne
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DCO_b	Demande Chimique en Oxygène brute
DCO_f	Demande Chimique en Oxygène filtrée (aussi appelée dissoute)
DE	Distance Euclidienne
DM	Distance de Mahalanobis
E.	Ecart
Ech.	Echantillons
EH	Equivalent Habitant
EP	Eaux Pluviales
ER	Eaux de Ruissellement
EU	Eaux Usées, présentes dans les réseaux séparatifs eaux usées
IC	Intervalle de Couverture
Inc. E.	Incertitude sur l'Ecart
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
JO	Journal Officiel
LGCIE	Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale
LMFA	Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique
MC	Monte Carlo
MCD	Minimum Covariance Determinant
MES	Matières En Suspension
MMC	Méthode de Monte Carlo
NC	Non Communiqué
NIPALS	Nonlinear estimation by Iterative Partial Least Squares
NTU	Néphélométric Turbidity Unit
OdG	Ordre de Grandeur
OTHU	Observatoire de Terrain en Hydrologie Urbaine
PDF	Probability Density Function
PLS	Partial Least Squares
PLS1	PLS entre un vecteur ***y*** et une matrice ***X***
PLS2	PLS entre deux matrices ***X*** et ***Y***
PRESS	Prediction Error Sum of Squares
QS	débitmètre - Sel
RMSE	Root Mean Squares Error of Prediction
RU	Réseau Unitaire
RUTP	Réseau Unitaire par Temps de Pluie

RUTS	Réseau Unitaire par Temps Sec
RQ	Rhodamine - débitmètre
RS	Rhodamine - Sel
RS	Réseau Séparatif
SIMPLS	Straightforward Implementation of a statistically inspired Modification of the PLS method
STEP	Station d'Epuration
TP	Temps de Pluie
TS	Temps Sec
UV	Ultra-Violet

LISTE DES VARIABLES, PARAMETRES ET INDICES

Ci-dessous, l'ensemble des variables, paramètres et indices utilisés dans ces travaux.

Appellation	Définition
$Abs_{k,i}$	absorbance à la longueur d'onde *k*
$Abs_{k,i}$	absorbance à la longueur d'onde *k* du spectre *i*
$Abs_{k,R}$	absorbance à la longueur d'onde *k* du spectre retenu *R*
$\mathbf{b}$	vecteur comprenant les coefficients des régressions *PLS*
b_i, c_i	paramètres de calage d'indice *i*
$\mathbf{C}$	matrice des covariances
C	concentration en traceur
C	conductivité
C_{CORR}	concentration en Rhodamine WT après traitement du signal
C_{INJ}	concentration en Rhodamine WT de la solution injectée
c_M	concentration mesurée en Rhodamine WT
C_M	concentration mesurée en Rhodamine WT et prévue la fonction d'étalonnage
C_{MESURE}	concentration en Rhodamine WT mesurée par le fluorimètre
$Cond$	conductivité
Cp	association d'un conductimètre et d'un pH-mètre
$\mathbf{C}_R$	matrice des covariances calculées de manière robuste
c_V	concentration en Rhodamine WT de la solution étalon
C_V	concentration en Rhodamine WT de la solution étalon et prévue par la fonction d'étalonnage
d	variable du semi variogramme
DCO_i	concentration en DCO du $i^{ème}$ triplicat
DE	distance euclidienne
$_{DE}$	indice pour les résultats où la détection d'outlier a été effectuée par la distance euclidienne
DE_i	distance euclidienne pour un échantillon *i*
DE_j	distance euclidienne pour un échantillon *j*
$DE_{i,j,k}$	distance euclidienne pour le modèle PLS (*i*,*j*) calculé sans l'échantillon *k*
$\mathbf{Diff}$	vecteur des différences pour un spectre
$\mathbf{DIFF}$	matrice des différences pour les N_R spectres
DM	distance de Mahalanobis
$_{DM}$	indice pour les résultats où la détection d'outlier a été effectuée par la distance euclidienne
$_{DM+M}$	indice pour les résultats où la détection d'outlier a été effectuée par la distance euclidienne suivie d'une suppression manuelle
dt	pas de temps entre deux valeurs d'une série chronologique
EFS_{254}	longueur d'onde à 254 nm de la sonde EFS
EFS_{560}	longueur d'onde à 560 nm de la sonde EFS
$\mathbf{Egal}$	vecteur des égalités pour un spectre
$\mathbf{EGAL}$	matrice des égalités pour les N_R spectres
$\mathbf{f}$	vecteur des résidus associés à la prédiction de $\mathbf{y}$
$\mathbf{f}_k$	vecteur des résidus associés à la prédiction de $\mathbf{y}$ à l'étape *k*
$\mathbf{f}_{k+1}$	vecteur des résidus associés à la prédiction de $\mathbf{y}$ à l'étape *k+1*
f, g	fonctions
f^{-1}, g^{-1}	fonctions réciproques

g	accélération de la pesanteur
GP	grandeur physique (turbidité, pH, conductivité)
GP_P	grandeur physique prédite par la fonction d'étalonnage
h	taille du tirage fils
h	hauteur d'eau
h_{AMONT}	hauteur d'eau dans la section amont
h_{AVAL}	hauteur d'eau dans la section aval
H	rapport entre la surface mouillée (S) et la largeur au miroir (W)
I	pente d'une conduite
I, I_{-}	intensité enregistrée pour un ou plusieurs capteurs (précisé(s) en indice)
I_j	intensité enregistrée par une chaine de mesure pour le $j^{ème}$ mesurande
i, j, k, l	indices
I_M	intensité mesurée
i_S	nombre de vecteur(s) latents(s) pour le meilleur modèle
j_S	nombre de variable(s) indépendante(s) pour le meilleur modèle
k	constante
K	nombre d'injections réalisées pour un même débit
K	nombre de sous-échantillons conservés après la première étape de détection d'outliers
K_X	coefficient de dispersion longitudinale
L_{INF}	limite inférieure de la largeur de données
L_{SUP}	limite supérieure de la largeur de données
$_M$	indice pour les résultats où la détection d'outlier a été effectuée manuellement
MD	distance de Mahalanobis (en anglais)
MD	distance de Mahalanobis (en anglais) pour l'échantillon i
m_{EAU}	masse d'eau
$m_{EAU,\rho}$	masse d'eau utilisée pour le calcul de la masse volumique de l'eau
MES_i	Concentration en MES du $i^{ème}$ triplicat
M_{INJ}	masse injectée de Rhodamine WT
m_p	masse du filtre propre
m_s	masse du filtre sale
N	nombre de données disponibles
$N_{ETALONS}$	nombre de solutions ou de débits étalons
N_C	nombre d'échantillons conservés à la fin de la 2ème étape de la détection d'outliers
N_{CR}	nombre de combinaisons possibles
N_E	nombre d'échantillons du jeu d'étalonnage
n_{LIM}	nombre maximal de longueurs d'onde utilisées pour la détection d'outliers par la distance euclidienne
N_{MC}	nombre de simulation de Monte Carlo
N_R	nombre d'échantillons retenus
$N_{SPECTRE,i}$	nombre de spectres enregistrés pour l'échantillon i
n_T	nombre de vecteurs latents
N_V	nombre d'échantillons du jeu de validation
N_{VI}	nombre de variable(s) indépendante(s) (longueur(s) d'onde(s))
N_{VI_M}	nombre de variable(s) indépendante(s) pour le meilleur modèle
N_{VI_MAX}	nombre maximal de variable(s) indépendante(s)
N_{VI_PALIER}	nombre de variable(s) indépendante(s) pour le palier
N_{VL}	nombre de vecteur(s) latents(s)
N_{VL_M}	nombre de vecteur(s) latents(s) pour le meilleur modèle
N_{VL_MAX}	nombre maximal de vecteur(s) latents(s)
N_{VL_PALIER}	nombre de vecteur(s) latents(s) pour le palier
n_X	nombre de longueur d'onde dans un spectre
OF	taille de l'ouverture de la fenêtre

OF_B	taille de l'ouverture de la fenêtre du filtre "ébarbeur"
OF_{FME}	taille de l'ouverture de la fenêtre du filtre "médiane mobile"
OF_{FMO}	taille de l'ouverture de la fenêtre du filtre "moyenne mobile"
p	taille d'une population p-multivariée
p	portée du semi variogramme
p	nombre de paramètre(s) d'un modèle
p	p-value
$\boldsymbol{p_k}$	$k^{ème}$ ligne de la matrice $\boldsymbol{P}$
$\boldsymbol{p_{k+1}}$	$k+1^{ème}$ ligne de la matrice $\boldsymbol{P}$
$\boldsymbol{P}$	matrice de calcul dans les régressions *PLS*
P	concentration en indicateur polluant
pH	pH
P_i	concentration en indicateur polluant mesurée pour le triplicat d'indice i
$PLS(i,j)$	modèle PLS à i longueur(s) d'onde(s) et j vecteur(s) latent(s)
$PRESS_{i,j}$	PRediction Error Sum of Squares pour le modèle $PLS(i,j)$
$PRESS_k$	PRESS pour le modèle à k longueurs d'onde
$PRESS_{k+1}$	PRESS pour le modèle à $k+1$ longueurs d'onde
$PRESS_{PENALISE}$	PRESS modifié par une pénalité
$\boldsymbol{q}$	vecteur de calcul dans les régressions *PLS*
q_i	ième élément du vecteur $\boldsymbol{q}$
Q	débit
Q_{CORR}	débit corrigé par une fonction de correction
$Q_{DEBITMETRE}$	débit fournit par le débitmètre
Q_i	débit réel pour le ième débit d'étalonnage sur le pilote
Q_M	débit mesuré par un débitmètre
Q_R	débit réel
$Q_{RHODAMINE,F}$	débit déterminé par l'ensemble des injections de Rhodamine WT
$Q_{RHODAMINE,i}$	débit déterminé par la $i^{ème}$ injection de Rhodamine WT
Q_{TEST}	débit fournit par le débitmètre à tester
r	coefficient de corrélation
$\boldsymbol{R}$	matrice des résidus associée à la prédiction de $\boldsymbol{X}$ dans les régressions *PLS*
RD	distance de Mahalanobis, calculée de manière robuste
RD_i	distance de Mahalanobis, calculée de manière robuste pour l'échantillon i
R_H	rayon hydraulique
$\boldsymbol{R_k}$	matrice des résidus associée à la prédiction de $\boldsymbol{X}$ dans les régressions *PLS* pour un modèle à k vecteurs latents
$\boldsymbol{R_{k+1}}$	matrice des résidus associée à la prédiction de $\boldsymbol{X}$ dans les régressions *PLS* pour un modèle à $k+1$ vecteurs latents
$RMSE$	Root Mean Square Error of Prediction
S	surface mouillée
S	somme des écarts de la méthode dite de « Williamson »
sd	écart type
S_{DIFF}	somme des éléments du vecteur ***Diff***
S_{EGAL}	somme des éléments du vecteur ***Egal***
$S_{ETENDUE}$	somme des écarts de la méthode dite de « Williamson étendue »
$Seuil_{MEDIANE}$	seuil de tolérance sur la médiane
$Seuil_{PROBA}$	seuil de tolérance sur la probabilité
std	écart type
^{T}	matrice transposée
t	temps
t	localisation multivariée du centroïde
$\boldsymbol{T}$	matrice des vecteurs latents dans le calcul des régressions *PLS*
$t_{(\alpha,p)}$	coefficient de la loi de Student pour un niveau de confiance α et p degré(s) de liberté

t_{EAU}	durée de la prise d'eau pour l'étalonnage du débitmètre
T_{EH}, T_H	turbidimètre Endress-Hauser
THC	association du turbidimètre Endress-Hauser et du conductimètre
$\boldsymbol{t_k}$	$k^{ème}$ colonne de la matrice $\boldsymbol{T}$
$\boldsymbol{t_{k+1}}$	$k+1^{ème}$ colonne de la matrice $\boldsymbol{T}$
T_K	turbidimètre Krohne
TKC	association du turbidimètre Krohne et du conductimètre
$_{TOUT}$	indice pour les résultats où la détection d'outlier n'a pas été effectuée
t_R	localisation multivariée du centroïde calculée de manière robuste
TT	association des turbidimètres Endress-Hauser et Krohne
TTC	association des turbidimètres Endress-Hauser, Krohne et du conductimètre
u(-)	incertitude type
*U**	vitesse de frottement
U, *v*	vitesse moyenne de l'écoulement
V	volume d'eau utilisé pour la mesure des *MES*
$V_{EAU,\rho}$	volume d'eau utilisé pour le calcul de la masse volumique de l'eau
V_{INJ}	volume injecté de Rhodamine WT
W	largeur au miroir
W	matrice des poids dans la régression *PLS*
$\boldsymbol{w_k}$	$k^{ème}$ colonne de la matrice $\boldsymbol{W}$
$\boldsymbol{w_{k+1}}$	$k+1^{ème}$ colonne de la matrice $\boldsymbol{W}$
x, ***x***, ***X***	variable(s) explicative(s) d'un modèle (scalaire, vecteur, matrice)
X_E	spectres utilisés pour l'étalonnage
X_{E_TRI}	X_E triés selon les r^2 décroissants
$X_{E_TRI_RED}$	X_{E_TRI} réduit à n_{LIM} longueur(s) d'onde(s)
X_{TRI}	spectres triés selon les r^2 décroissants
x_i	valeur réelle de la variable explicative *x* de l'échantillon *i*
X_I	valeur prévue par un modèle de la variable explicative *x* de l'échantillon *i*
$x_{j,i}$	valeur réelle de la $j^{ème}$ variable explicative x_j de l'échantillon *i*
$X_{j,i}$	valeur prévue par un modèle de la $j^{ème}$ variable explicative x_j de l'échantillon *i*
X_{TRI_RED}	X_{TRI} réduit à n_{LIM} longueur(s) d'onde(s)
X_V	spectres utilisés pour la validation
y, ***y***	variable à modéliser
y_E	concentrations utilisées pour l'étalonnage
y_i	valeur réelle de la variable à expliquer *y* de l'échantillon *i*
Y_I	valeur prévue par un modèle de la variable à expliquer *y* de l'échantillon *i*
$y_{m,i}$	valeur mesurée de la variable à expliquer d'indice *i*
$y_{p,i}$	valeur prédite de la variable à expliquer d'indice *i*
y_V	concentrations utilisées pour la validation
A	Coefficient pour le critère de pénalité
Γ	fonction du semi variogramme
E	erreur résiduelle
ρ_{EAU}	masse volumique de l'eau
Σ	écart type
$\chi^2_{(p;1-\alpha)}$	Variable du test du « chi deux » à *p* degré(s) de liberté et pour un niveau de confiance *a*

INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques décennies, le besoin de connaissances sur les origines, les transferts, les flux et les traitements des polluants en hydrologie urbaine est croissant. La métrologie en continu est une des méthodes qui permet cette acquisition de connaissances, spécialement sur la dynamique des phénomènes, pour les chercheurs, les ingénieurs et les gestionnaires des systèmes d'assainissement.

Les obligations réglementaires et les besoins de données pour la gestion en temps réel ont contribué à l'installation de nombreux sites de mesures quantitatives, et plus rarement qualitatives dans les systèmes d'assainissement (au sein des procédés d'épuration, aux points caractéristiques, aux déversoirs d'orage, aux entrées et sorties de bassins, etc.).

De nombreuses recherches ont été menées pour concevoir, installer, utiliser et tester différentes technologies pour le mesurage des flux polluants : débitmètres (en charge ou à surface libre) et capteurs, principalement optiques (turbidimètres et spectromètre notamment UV/visible), pour l'estimation à court pas de temps des concentrations caractéristiques de la charge polluante. Les travaux présentés dans cette thèse s'attachent particulièrement à proposer, présenter et tester des applications pour fiabiliser le mesurage en continu des flux polluants dans les réseaux d'assainissement. Une attention particulière est donnée à l'évaluation systématique des incertitudes à chaque étape des méthodes proposées. Les problématiques liées à cette thèse s'articulent autour de deux axes principaux et indépendants : la débitmétrie et l'utilisation de capteurs pour évaluer les indicateurs des polluants à court pas de temps.

Compte-tenu des enjeux liés aux mesures de débits dans les réseaux d'assainissement (gestion des procédés d'épuration, calcul de concentrations moyennes évènementielles, calage de modèles hydrologiques, etc.), des méthodes pour fiabiliser ou vérifier les mesures de débits ont été recherchées. Si pour la création, l'implantation ou la reconstruction d'un site métrologique la modélisation hydraulique 3D semble apporter des solutions prometteuses pour le choix et le positionnement des appareils de mesure, elle n'est pas forcément la méthode la plus utile, la plus rapide et la moins onéreuse pour le contrôle des sites existants. Parmi les nombreuses méthodes de vérification *in situ* des débitmètres (courantométrie, jaugeage, traçages, etc.), seul le traçage par injection ponctuelle a été étudié, mis en place, testé et utilisé pour vérifier la concordance, aux incertitudes près, entre les débits mesurés par le dispositif en place et ceux obtenus par cette méthode indépendante. Les objectifs fixés pour ce sujet sont la conception d'une méthode de mesurage des débits par traçages ponctuels utilisable en réseaux d'assainissement, la prise en compte de l'ensemble des incertitudes liées au protocole proposé et la validation, par comparaison à des méthodes connues, de cette méthode.

De nombreux capteurs sont disponibles et capables d'estimer en continu les concentrations en indicateurs des polluants les plus usuels (Matières En Suspension et Demande Chimique en Oxygène) : turbidimètres, spectromètres, etc. De nombreuses études ont été effectuées pour rechercher des corrélations entre MES et DCO et les signaux délivrés par des capteurs optiques. Les résultats semblent encourageants. Peu voire pas d'études sont consacrées à la comparaison de technologies et/ou de capteurs ni à la robustesse de ces méthodes. Peu voire pas d'étude(s) traite(nt) la précision et la robustesse des estimations de ces concentrations caractéristiques à partir de différents capteurs, ni les conditions susceptibles de biaiser ces estimations. La mise en place de méthodes pour l'acquisition de données, le prétraitement de données, le calcul de modèles de régression entre les signaux délivrés par les capteurs et les concentrations caractéristiques, l'évaluation de la robustesse de ces méthodes constituent les objectifs principaux de ce sujet. Pour répondre à ces objectifs un pilote a été construit en laboratoire.

Cette thèse est articulée autour de la structure décrite ci-après.

Une première partie est consacrée à une revue bibliographique sur les dispositifs métrologiques (débitmètres et capteurs pour évaluer les indicateurs de la charge polluante), les conditions

usuelles rencontrées en réseau d'assainissement (concentrations en MES, DCO, granulométrie et densité des particules) et les études antérieures pour la recherche de modèles de régression entre les signaux fournis par les capteurs et les concentrations des indicateurs MES ou DCO L'utilisation et la vérification du bon fonctionnement de ces capteurs impliquent l'utilisation de méthodes présentées à la fin de la synthèse bibliographique : les méthodes normalisées de calcul d'incertitudes (loi de propagation des incertitudes et simulations de Monte Carlo), de comparaison de valeurs (test des écarts), de calcul des corrélations partielles dans les séries chronologiques (semi-variogrammes), de détection d'outliers (distances de Mahalanobis et de Cook), de calcul de fonctions de régression (méthode de Williamson et Partial Least Squares) seront décrites successivement.

La seconde partie de ce mémoire fournit une description complète des sites, matériels et méthodes utilisées, adaptées voire développées dans le cadre de ces travaux. Les sites expérimentaux de traçages (LMFA, Chassieu, collecteurs du Grand Lyon et du Syndicat Grand Projet), les matériels utilisés pour ces traçages et les différents éléments constitutifs du pilote sont décrits dans les deux premiers paragraphes. La méthode de vérification du bon fonctionnement des débitmètres par traçage à la rhodamine WT et l'ensemble des méthodes adaptées voire développées (détection d'outliers par la distance euclidienne, méthode de Williamson multivariée) sont précisément et graphiquement décrites à la fin de cette seconde partie.

La troisième partie présente les premiers tests et applications de la méthode de traçage. L'ensemble des modèles de régression entre les signaux délivrés par les capteurs (intensités et grandeurs physiques) est ensuite présenté et classé suivant un seul critère de performance : le Root Mean Square Error (RMSE). Les résultats de ces « stress-tests » sont finalement présentés et commentés en tenant compte des incertitudes types absolues et relatives liées aux estimations faites. Différents taux de redondance ont été calculés : entre les capteurs ou groupes de capteurs et avec des analyses effectuées en laboratoire sur des échantillons prélevés manuellement lors de ces essais. Ces taux de redondance caractérisent le pourcentage d'estimations non significativement différentes, aux incertitudes près, entre deux estimations faites par les capteurs ou entre une estimation et une analyse en laboratoire.

Les conclusions et perspectives générales sont finalement présentées.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette partie a pour but de présenter les principaux éléments présents dans la bibliographie pour différents thèmes :

- les dispositifs de mesurage de débit les plus courants pour les écoulements à surface libre, leurs sources d'incertitude et de biais. Cette liste est suivie d'un court paragraphe de réflexion sur les conséquences supposées du positionnement des sondes dans un écoulement réel le plus souvent non uniforme,

- les méthodes de vérification du bon fonctionnement des débitmètres utilisables en réseaux d'assainissement : deux basées sur l'exploration du champ de vitesse (exploration au moulinet et courantométrie) et une basée sur l'injection, continue ou ponctuelle, de traceur dans l'écoulement,

- les concentrations en MES et DCO susceptibles d'être observées en hydrologie urbaine (eaux de ruissellement, réseaux unitaire et séparatif, etc.) ainsi que les granulométries (diamètre équivalent) et les masses volumiques des particules dans ces mêmes eaux,

- les différents capteurs utilisés pour le mesurage en continu des concentrations en MES et DCO (principalement turbidimètres et spectromètres UV/visible),

- les méthodes utilisées dans les études antérieures pour l'étalonnage et l'utilisation de ces capteurs.

A. MESURAGE DES DEBITS

Le besoin croissant de connaissances sur les transferts d'eau et de polluants en hydrologie urbaine et les obligations règlementaires françaises (JO, 1994, 2000 et 2007) ont incité les chercheurs et les gestionnaires à installer de plus en plus de capteurs pour le mesurage des débits dans les systèmes d'assainissement (entrée/sortie de stations d'épuration, collecteurs, déversoirs d'orage, bassins et autres points caractéristiques). Les informations délivrées par les débitmètres sont utilisées à des fins nombreuses et variées : rédaction de rapports d'autosurveillance, connaissance du fonctionnement du réseau, calages de modèles hydrologique-hydraulique, études des écoulements, estimations des flux de polluants conservés et rejetés vers les milieux aquatiques, réalisation d'échantillons moyens par temps de pluie, etc. La débitmétrie fournit des données de base indispensables à l'ensemble des intervenants sur les systèmes d'assainissement.

Le mesurage des débits en réseau d'assainissement est le plus souvent effectué avec des technologies connues et très répandues : mesurage de la hauteur par des capteurs piézorésistifs, des capteurs à ultrasons, mesurage des vitesses par effet Doppler, etc. Le premier paragraphe ci-après liste les technologies les plus courantes pour les mesurages des hauteurs d'eau et des vitesses. Pour ces appareils, les sources d'incertitude (conditions pouvant perturber de manière aléatoire la mesure) et les sources de biais (conditions pouvant perturber la mesure de manière non aléatoire) sont citées. Les méthodes de calcul des débits, à partir des données fournies par les capteurs et des caractéristiques géométriques des conduites, sont ensuite données.

Malgré les avancées technologiques et une utilisation intensive de ces capteurs depuis quelques décennies, les débitmètres placés dans les écoulements à surface libre (majoritaires en réseau d'assainissement) fournissent parfois, voire souvent, des résultats de mesure incorrects, spécialement pour des hauteurs d'eau faibles ou élevées, sur des sites à la géométrie particulière, dans des écoulements asymétriques, pour des régimes graduellement voire rapidement variés, etc. Etant données les erreurs plausibles et leurs conséquences opérationnelles et scientifiques, les

débitmètres devraient être systématiquement contrôlés par des mesures indépendantes (traçages, mesurages au moulinet, courantométrie électromagnétique (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000).

Compte tenu des enjeux liés au mesurage des débits en réseaux d'assainissement et des conséquences plausibles d'erreurs dans les valeurs, la fiabilisation des sites de mesures semble aujourd'hui indispensable. Si les conditions d'écoulement sont difficilement modifiables dans les réseaux existants, de nombreuses solutions peuvent être apportées afin de minimiser les erreurs ou leurs nombres dans les valeurs enregistrées de débits : conception de capteurs moins intrusifs et moins perturbants, augmentation des plages de mesure, meilleur positionnement des sondes dans les écoulements, etc. Les voies d'amélioration sont nombreuses mais sont souvent réservées aux fabricants des appareils ou aux hydrauliciens pratiquant la modélisation CFD (Computational Fluid Dynamics). Elles sont généralement applicables avant l'installation d'un site de mesure : choix et positionnement des appareils.

Pour les sites existants, ces méthodes ne sont pas toujours les plus faciles à mettre en place. La fiabilisation du point de mesure peut ici s'effectuer par une vérification *in situ* des valeurs fournies par le dispositif métrologique. De nombreuses méthodes existent (présentées dans le paragraphe A.3, Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000) pour vérifier le bon fonctionnement d'un dispositif de mesurage des débits. Seul le principe du mesurage des débits par injection ponctuelle d'un traceur a été retenu dans ces travaux. En effet, les méthodes de traçage sont assez peu sensibles aux conditions d'écoulement en réseau d'assainissement (champ de vitesses instable, débit variant très rapidement). Par ailleurs, l'injection ponctuelle nécessite moins de matériel in situ (pas d'injection à débit constant, donc pas de pompage ni de réservoir de traceur), elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

Après avoir rappelé succinctement les différentes technologies et méthodes existantes pour le mesurage en continu des débits et identifié les sources intrinsèques et systémiques d'erreurs (A.1), une méthode de vérification *in situ* des systèmes de mesure par traçage à la Rhodamine WT sera présentée (dans le paragraphe C.1 de la partie « Sites, matériels et méthodes »).

A.1. APPAREILS EXISTANTS

A.1.1. MESURAGE DES HAUTEURS D'EAU

Il existe de nombreuses techniques pour mesurer les hauteurs d'eau dans les écoulements à surface libre : soit par mesurage direct de la hauteur d'eau (flotteur, palpeur, mesurage du temps de transit d'une onde), soit par mesurage direct ou indirect de la pression.

Bien que ces techniques et leurs limites soient connues (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000), le Tableau I-1 résume les plus courantes ainsi que leurs sources d'incertitudes et de biais possibles.

Technologie	Nom usuel des capteurs	Positionnement de la sonde	Sources d'incertitude	Sources de biais
Mesurage du temps de transit d'une onde	Capteur à ultrasons	Air	° Température ° Masse volumique de l'air ° Pression ° Capacité calorifique ° Irrégularité de la surface libre ° Flottants, écume	° Présence d'obstacle(s)
		Eau	° Température de l'eau ° Teneur en sels dissous ° Présence de bulles d'air	° Dépôts
Mesurage direct de la pression	Capteur piézométrique	Eau	° Masse volumique des effluents (forte concentration en MES) ° Température de l'eau ° Salinité ° Vitesse normale à la membrane	° Fluage de la membrane ° Dépôt
	Capteur capacitif	Eau		
Mesurage indirect de la pression	Bulle à bulle	Eau	° Vitesse d'écoulement ° Masse volumique ° Pression	° Condensation ° Fuite d'air ° Colmatage
Mesurage par lecture optique de la hauteur d'eau	Limnimètres	Eau	° Résolution de l'appareil de lecture	° Position de l'échelle ° Dépôt

Tableau I-1 : Moyens existants de mesurage de la hauteur d'eau dans un écoulement à surface libre

Certaines variables d'influence (température de l'eau, de l'air, pression, etc.) sont facilement mesurables et peuvent faire l'objet de dispositions constructives correctrices. D'autres sources d'incertitude ou de biais peuvent être réduites avec une attention particulière lors de la pose des sondes (position de l'échelle, vitesse normale à la membrane), un entretien adapté du site de mesure (dépôts, obstacles), des capteurs (fuite d'air, colmatage) ou le renouvellement régulier des appareils (fluage des membranes piézorésistives). Certaines sources d'incertitude sont plus difficilement contrôlables : masse volumique de l'effluent, irrégularité de la surface libre, présence de flottants ou d'écume. Le choix du dispositif de mesurage des hauteurs d'eau doit donc être fait en fonction des conditions les plus courantes au voisinage du site mesure, de la technologie la moins sensible à ces conditions et des facilités d'entretien (critère non négligeable en réseau d'assainissement).

A.1.2. MESURAGE DES VITESSES D'ECOULEMENT

Il existe aussi de nombreuses technologies pour mesurer les vitesses d'écoulement en réseau d'assainissement : par mesurage du temps de transit d'ondes, par l'effet Doppler (direct ou par corrélation croisée) ou soit par le principe de Faraday.

Le Tableau I-2 résume les techniques les plus courantes ainsi que leurs sources d'incertitudes et de biais possibles.

Technologie	Nom usuel des capteurs	Positionnement de la sonde	Sources d'incertitude	Sources de biais
Mesurage du temps de transit d'une onde	Corde de vitesse	Eau	° Température des effluents ° Masse volumique des effluents (sels dissous, MES) ° Elasticité de l'eau ° Nombre de cordes	° Position des cordes / profil de vitesse ° Fluage des céramiques
Mesurage par effet Doppler	Doppler	Eau	° Température des effluents ° Masse volumique des effluents (sels dissous, MES) ° Elasticité de l'eau ° Angle de tir ° Coefficient correcteur	° Dépôt ° Profil de vitesse / vitesse mesurée
	Radar	Air	° Profil de vitesse	° Perturbation de la surface libre ° Effets de bords
Mesurage par induction électromagnétique		Eau	° Profil de vitesse	° Condensation ° Colmatage

Tableau I-2 : Moyens existants de mesurage de la vitesse moyenne d'un écoulement à surface libre

Comme pour le mesurage des hauteurs d'eau, certaines sources d'erreurs peuvent être réduites par des dispositions constructives (température), d'autres par la densité de l'instrumentation (nombre de cordes) ou par la qualité de la conception/réalisation du site de mesure (position des cordes, profil de vitesse par rapport à la vitesse mesurée) et finalement par une gestion correcte du site de mesure (dépôt, colmatage, fluage des céramiques). Certaines sources d'incertitude ou de biais sont plus difficile à réduire : masse volumique des effluents, profil de vitesse, perturbation de la surface libre, etc.

A.1.3. CALCUL DU DEBIT

Les débits sont le plus souvent calculés à partir des valeurs de hauteur et/ou de vitesse par l'intermédiaire de relations de deux types :

$$Q = S(h) \cdot v \qquad \text{Eq. I-1a}$$

$$Q = f(h) \qquad \text{Eq. I-1b}$$

L'équation I-1a utilise les données géométriques de la conduite et la hauteur d'eau h (en m) pour déterminer la section mouillée S (en m^2) puis le débit Q (en m^3/s) par l'intermédiaire de la vitesse v (en m/s). La seconde, qui peut être une relation de type Manning-Strickler, une loi h-Q directe ou une courbe de tarage, utilise simplement la hauteur d'eau pour déterminer le débit.
La seconde méthode (équation I-1b), utilisant une ou plusieurs sonde(s), peut paraître moins sensible aux erreurs de mesures mais présente un inconvénient majeur : la fonction f est souvent non bijective (entre la crue et la décrue par temps de pluie) (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000).

A.2. CONSEQUENCES DES MESURES SEPAREES

Les mesurages des hauteurs et des vitesses sont souvent effectués par des capteurs différents et dans de nombreux cas, les mesurages ne sont pas réalisés exactement dans la même section. Ce

constat ne serait pas à l'origine de biais dans les calculs de débits si les conditions hydrauliques du régime uniforme étaient réunies au voisinage des sections de mesure, ces conditions n'étant qu'exceptionnellement présentes en réseau d'assainissement.

Une solution consiste à placer les sondes les unes par rapport aux autres afin de faire coïncider les zones de mesure, définies par les angles de tir (angle entre le plan de pose de la sonde et la bissectrice de la zone de mesure) et d'ouverture (largeur angulaire de la zone de mesure) dont un exemple est donné sur la figure I-1 pour une sonde Doppler.

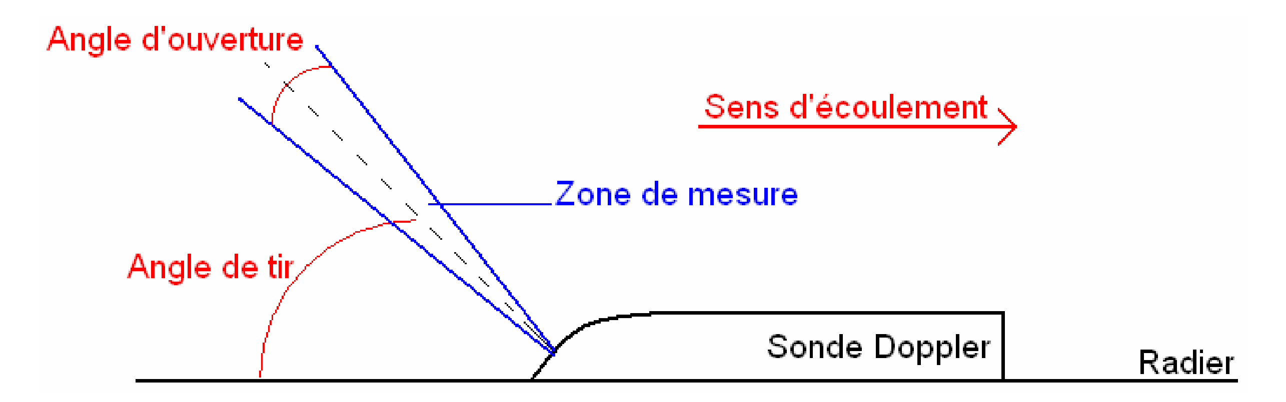


Figure I-1 : Schéma des angles de tir et d'ouverture d'une sonde Doppler fixée sur le radier

La superposition de zones de mesure des différents capteurs n'est malheureusement valable que pour une gamme plus ou moins large de débits (dont l'étendue dépend des conditions hydrauliques, des angles de tir et d'ouverture de chaque sonde, du positionnement des sondes les unes par rapport aux autres, etc.). Une superposition des zones de mesure n'est rarement voire jamais possible pour toute la gamme des hauteurs, vitesses et débits plausibles sur un même site de mesure.

Ainsi, en effectuant des mesurages sur des sections différentes au sein d'un régime, à minima, doucement décéléré ou accéléré, les hauteurs d'eau et vitesses moyennes sont différentes dans ces sections, même très voisines. L'estimation du débit sera donc erronée par ces différences de champs de vitesses, de hauteurs et donc de sections mouillées.

La Figure I-2 illustre qualitativement le cas d'une conduite à pente faible, sans influence aval, arrivant dans un bassin : la surface libre est tracée en bleu. Sur ce site, le débit est calculé à partir d'une mesure de hauteur dans la section 1 (hauteur h_1, vitesse moyenne v_1, surface mouillée S_1) et d'une mesure de vitesse dans la section 2 (hauteur h_2, vitesse moyenne v_2, surface mouillée S_2).

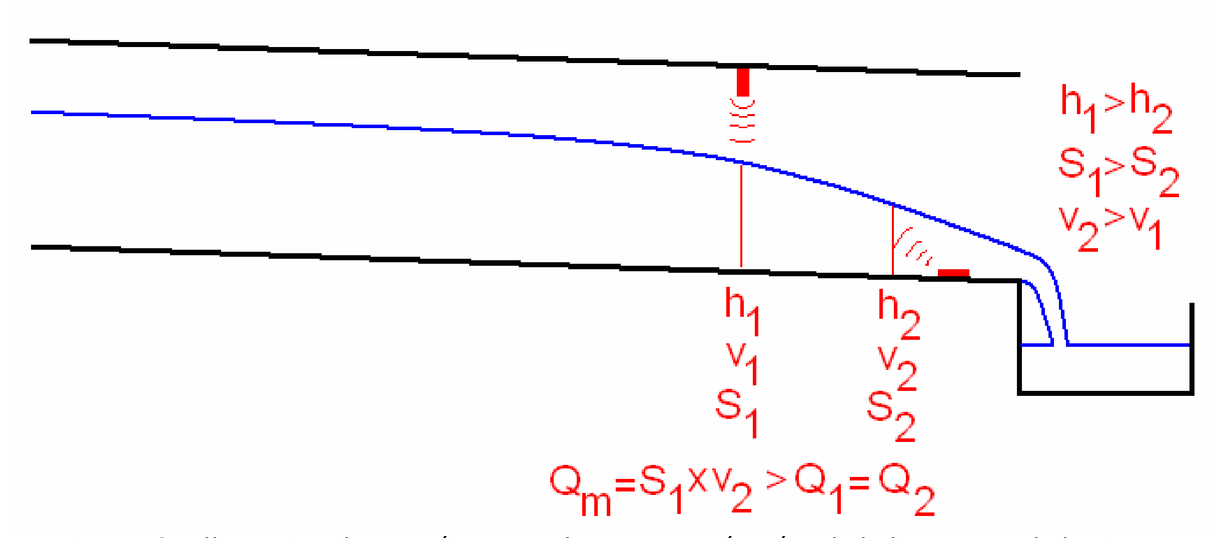


Figure I-2 : Illustration des conséquences des mesures séparées de la hauteur et de la vitesse

Dans cet écoulement, la ligne d'eau est décroissante de l'amont (à gauche) vers l'aval (à droite) : on observe ainsi que h_1 est supérieure à h_2, S_1 est supérieure à S_2 et v_2 est supérieure à v_1. De ces simples comparaisons, il résulte que le débit mesuré ($Q_m=f(S_1,v_2)$) est supérieur au débit réel qui pourrait être mesuré dans la section 1 (Q_1) ou 2 (Q_2). Dans ce cas, il y a surestimation du débit par les sondes en place.

Une brève réflexion de ce type a été menée sur le site de Chassieu (voir le paragraphe A.2 de la partie consacrée aux sites, matériels et méthodes) et est discutée dans les perspectives de ce rapport.

A.3. METHODES DE VERIFICATION DES DEBITMETRES

Les méthodes les plus couramment utilisées pour la vérification des débitmètres s'attachent soit à vérifier les mesures des vitesses par exploration du champ de vitesse (avec un courantomètre ou au moulinet), soit à mesurer le débit par l'injection, ponctuelle ou continue, de traceur dans l' écoulement. La vérification des mesurages de hauteur d'eau, plus aisée, n'est pas détaillée dans ce rapport.

A.3.1. COURANTOMETRES ET MOULINETS

Les courantomètres et les moulinets sont des appareils qui permettent l'exploration d'un champ de vitesse (distribution spatiale des vitesses dans un plan perpendiculaire à l'axe principal de l'écoulement, Figure I-3) au sein d'une section mouillée dans un écoulement (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000). Les vitesses sont mesurées en différents points de la section et l'ensemble des valeurs permet de calculer la vitesse moyenne à travers la section et donc le débit.

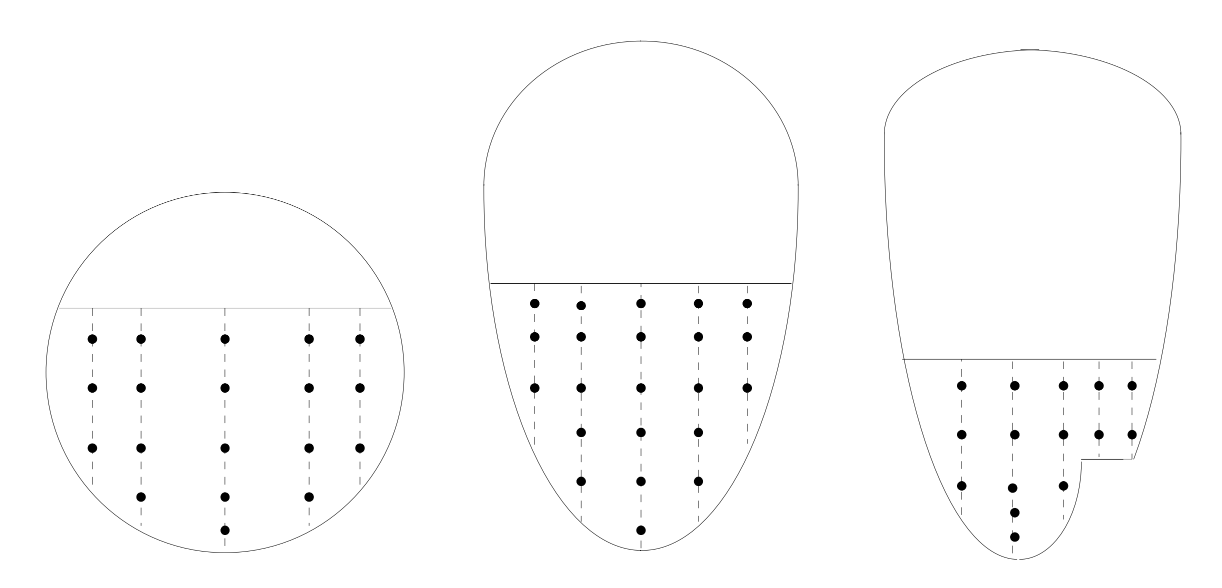


Figure I-3 : Positionnement des points de mesure des vitesses avec un courantomètre ou un moulinet pour différents types de sections (Bertrand-Krajewski *et al*, 2000)

En plus de l'ensemble des méthodes à mettre en œuvre pour utiliser ces appareils, Bertrand-Krajewski *et al.* (2000) fournissent des indications pour le choix de la section de mesure : profil de vitesse non perturbé, sans remous, sans tourbillons, sans contre-courant, des vitesses minimales supérieures à quelques cm/s, des hauteurs d'eau inférieures à 1 m (voire moins suivant les géométries des tronçons), un débit constant le temps de l'exploration complète de la section, etc. Ces conditions de bonne utilisation ne semblent pas fréquentes en réseau d'assainissement.

A.3.2. TRAÇAGES

Les traçages consistent à injecter un traceur, de manière continue ou ponctuelle (Orand et Colon, 1993 ; Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000 ; Payn *et al.*, 2008), afin de calculer le débit au moyen d'un taux de dilution ou l'intégration du passage du traceur dans la section de mesure. Ces méthodes sont indépendantes des capteurs de débit (présentés dans le paragraphe A.1 de cette partie) et donnent des résultats satisfaisants dans les conditions usuelles d'écoulement en réseau d'assainissement : vitesses d'écoulement assez élevées, turbulence importante favorisant le mélange et la dispersion du traceur dans l'écoulement si on respecte la longueur minimale de bon mélange entre la section d'injection et la section de mesure et s'il n'y a ni apport ni perte de débit le long du tronçon (voir norme NF ISO 9555-1 (1994) pour le traçage par injection ponctuelle).

Quel que soit le mode d'injection retenu, les traceurs généralement utilisables en réseau d'assainissement sont résumés dans le Tableau I-3.

Traceurs	**Type**	**Méthode de mesure**	**Mesure en Continu ou Non Continu**
Chlorure de Lithium (LiCl)	Chimique	Dosage du lithium en laboratoire par spectrométrie d'émission ou d'adsorption à 671 nm	Non Continu (GRAIE, 2011)
Sels de déverglaçage (principalement NaCl)	Chimique	Dosage d'une concentration en sels par conductivité	Continu (GRAIE, 2011)
Fluorescéine isothiocyanate	Couleur (Jaune-vert)	Fluorimétrie à 490 nm (excitation) et 515 nm (émission)	Continu
Rhodamine B	Couleur (Rouge)	Fluorimétrie à 540 nm (excitation) et 625 nm (émission)	Continu
Rhodamine WT	Couleur (Rouge)	Fluorimétrie à 530 nm (excitation) et 555 nm (émission)	Continu (GRAIE, 2011)
Lissamine	Couleur (Jaune)	Fluorimétrie à 432 nm (excitation) et 508 nm (émission)	Continu

Tableau I-3 : Traceurs existants pour la réalisation de traçages en réseau d'assainissement

Les traçages ont été utilisés en rivière pour calculer le débit (Orand et Colon, 1993), en réseau d'assainissement pour déterminer des taux d'exfiltration des eaux usées (APUSS, 2004 ; de Bénédittis et Bertrand-Krajewski, 2005). Jozja (2008) a démontré l'importance de l'interprétation analytique afin d'évaluer la fiabilité d'un traçage dans les réseaux karstiques : bruit de fond dû aux particules en suspension et fluorescence naturellement présente dans les eaux lorsque les traceurs fluorescents sont utilisés.

Dans cette thèse, seuls les traçages par injection ponctuelle (plus faciles à mettre en œuvre et montrant des résultats prometteurs (Ellis et Bertrand-Krajewski, 2010)) de Rhodamine WT seront étudiés. Ce traceur a été retenu car il est mesurable *in situ* en continu à court pas de temps (1 seconde) contrairement par exemple au chlorure de lithium), présente un bruit de fond plus stable que les sels de déverglaçage et présente moins d'interaction avec les MES que la Rhodamine B et la Lissamine (Guillot *et al.*, 1985, Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000).

B. CONCENTRATIONS ET CARACTERISTIQUES DES INDICATEURS DES POLLUANTS EN HYDROLOGIE URBAINE

Comme pour la débitmétrie, le besoin croissant de connaissances sur les concentrations et les flux polluants ainsi que les obligations règlementaires (JO, 1994, 2000 et 2007) ont incité les chercheurs et les gestionnaires à mettre en place des études, des campagnes de mesures voire des capteurs dans les systèmes d'assainissement.

Pour les gestionnaires de réseaux d'assainissement, les évaluations des flux polluants sont très souvent effectuées par des campagnes de mesures sur des échantillons soit ponctuels soit moyens proportionnels aux volumes écoulés. La mesure des concentrations en continu prend une place de plus en plus importante pour répondre aux besoins règlementaires, de gestion en temps réel ou pour l'asservissement des procédés de traitement au sein des stations d'épuration.

Le monde de la recherche utilise aussi, pour de nombreux travaux, la mesure en continu. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux capteurs (turbidimètres, spectromètres UV/Visible, etc.) ont été installés, testés pour apporter des connaissances sur les flux (journaliers, évènementiels, annuels) et sur la dynamique des transferts de polluants dans les systèmes d'assainissement.

Une étude bibliographique est proposée sur les indicateurs des polluants (concentrations caractéristiques pour les MES, DCO brute et dissoute) et sur les caractéristiques des particules (granulométrie et densité) susceptibles d'être rencontrées au sein des réseaux d'assainissement. La seconde partie de l'étude bibliographique concerne les technologies disponibles pour la mesure en continu de ces concentrations en MES et DCO. Une attention particulière est dédiée aux capteurs utilisés dans cette thèse.

Les MES et la DCO ne sont pas des polluants au sens strict, car ils ne correspondent pas à des substances déterminées. Les MES, en mg/L, correspondent aux particules de toute nature retenues par filtration à 0.45 µm (NF EN 872, 2005). La DCO, en mg O_2/L, correspond à la masse de dioxygène nécessaire pour oxyder par voie chimique dans des conditions expérimentales définies les substances organiques et minérales contenues dans les effluents (NF T90-101, 2001). Ces deux indicateurs globaux de la charge polluante sont souvent appelés, à tort, 'polluants' dans le monde de l'eau.

B.1. MATIERES EN SUSPENSION

Les concentrations en matières en suspension sont très variables en réseau d'assainissement (Tableau I-4). En réseau séparatif eaux pluviales (EP), les concentrations peuvent varier de quelques mg/L à environ 4 000 mg/L. L'amplitude de variation en temps de pluie dans les réseaux unitaires (RUTP) est du même ordre de grandeur, bien que les concentrations minimales soient un peu plus élevées (de quelques dizaines de mg/L). Dans les eaux usées domestiques (EU), les concentrations varient entre une centaine et 600 mg/L.

Concentrations (mg/L)				Type d'eau	Remarques	Source
Minimum	Médiane	Moyenne	Maximum			
1	-	190	4 582	EP	CME	(Chocat *et al.*, 2007)
200	-	-	800	EP	OdG	(Chocat *et al.*, 1997)
0	-	-	250	EP	Ech.	(Doyen, 1992)[a]
84	801	-	3 526	EP	Ech. C_{MAX}	(Anta *et al.*, 2006)
50	219	-	590	EP	CME	(Anta *et al.*, 2006)
300	-	-	600	EU	OdG	(Chocat *et al.*, 1997)
72	-	-	456	EU	Ech	(Grange et Pescheux, 1986)[a]
200	-	-	1 000	RU	OdG	(Chocat *et al.*, 1997)
50	-	-	700	RU	Ech.	(Marchandise *et al.*, 1978)[a]
154	-	288	509	RUTP	Ech.	(Gromaire *et al.*, 2008)
-	-	350	-	RUTP	CME	(Butler et Karunaratne, 1995)
53	-	358	2 035	RUTP	CME	(Threllfall *et al.*, 1991)[b]
176	-	425	647	RUTP	CME	(Chocat *et al.*, 2007)
50	-	-	800	RUTP	Ech.	(Grange, 1994)[a]
176	-	-	2 500	RUTP	OdG	(Bertrand-Krajewski, 2006)
74	-	-	874	RUTP	CME	(Kafi-Benyahia, 2006)
-	-	100	-	RUTP	CME	(USEPA, 1983)[c]
21	-	190	2 582	RUTP	CME	(Ellis, 1989)[c]
67	-	-	101	RUTP	CME	(Metcalf et Eddy, 1991)[c]
3	-	650	11 000	RUTP	CME	(Novotny et Olem, 1994)[c]
150	-	-	500	RUTS	OdG	(Bertrand-Krajewski, 2006)
40	-	-	250	RUTS	Ech.	(Doyen, 1992)[a]
81	-	-	960	RUTS	Ech.	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
40	-	-	758	RUTS	CME	(Kafi-Benyahia, 2006)

Tableau I-4 : Quelques valeurs de concentrations en MES observées en réseaux d'assainissement

Les concentrations minimales sont, le plus souvent, un peu plus élevées dans les réseaux unitaires (par temps sec, RUTS et par temps de pluie, RUTP) que dans les eaux pluviales (EP) : ceci est dû aux apports en MES contenues dans les EU. Par temps de pluie, les concentrations mesurées selon les moyennes évènementielles (CME) ou sur échantillons instantanés (Ech.) sont du même ordre de grandeur : entre 100 et 4 000 mg/L. La diversité des évènements pluvieux, des sites et des méthodes d'échantillonnage sont à l'origine de cette large gamme de variation.

Pour les eaux de ruissellement (ER, Tableau I-5), les gammes de variation sont différentes. Pour les toitures, cours et parcs, les concentrations sont faibles et n'excèdent pas 500 mg/L. Pour les chaussées (rues, routes, autoroutes), les amplitudes sont très grandes : les maximums atteignent des valeurs de plusieurs dizaines de g/L pour des évènements atypiques (fontes des neiges (Moser, 1996) et autoroute en milieu rural (Dudley, 1997)). En excluant ces cas atypiques, les variations des concentrations dans les eaux de ruissellement sont semblables à celles des eaux pluviales.

[a] Cité dans (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000)
[b] Cité dans (Butler et Karunaratne, 1995)
[c] Cité dans (Anta *et al.*, 2006)

Concentration (mg/L)				Type d'eau	Remarques	Source
Minimum	Médiane	Moyenne	Maximum			
110	-	261	5 700	Chaussée	CME	(Chocat *et al.*, 2007)
49	92.5	-	498	Chaussée	CME	(Gromaire-Mertz *et al.*, 1999)
6	-	-	2 490	Chaussée	Autoroutes	(Asplund *et al.*, 1982)[d]
27	-	83	150	Chaussée	Rue (Ville)	(Mustard *et al.*, 1987)[d]
4	-	261	1 156	Chaussée	Autoroute	(Smith et Lord, 1990)[d]
9	-	-	752	Chaussée	Autoroutes	(Discroll *et al.*, 1991)[d]
12	-	213	854	Chaussée	Autoroutes	(Moser, 1996)[d]
1 948	-	18 036	69 141	Chaussée	Aut., Neige	(Moser, 1996)[d]
84	-	-	127	Chaussée	-	(Sansalone et Buchberger, 1996)[d]
510	-	1 419	3 200	Chaussée	Neige	(Sansalone *et al.*, 1996)[d]
17	-	139	297	Chaussée	-	(Corsi *et al.*, 1997)[d]
18	-	-	129 000	Chaussée	Aut. Rurale	(Dudley *et al.*, 1997)[d]
29	-	131	259	Chaussée	Aut. (Ville)	(Sansalone *et al.*, 1998)[d]
67	-	-	99	Chaussée	Rue (Ville)	(Waschbusch, 1999)[d]
15	-	29	58	Chaussée	Autoroutes	(Andral *et al.*, 1999)[d]
16	-	71	267	Chaussée	Aut. (Ville)	(Legret et Pagotto, 1999)[d]
156	-	-	194	Chaussée	Autoroutes	(Ellis *et al.*, 1987)[d]
-	-	97	-	Chaussée	CM	(Gromaire-Mertz, 1998)[e]
-	-	538	-	Chaussée	CM	(LHRPS et Laurensot, 1998)[e]
-	-	564	-	Chaussée	CM	(Xanthopoulos et Hahn, 1993)[e]
-	-	49	-	Chaussée	CM	(Pitt, 1995)[e]
32	215	283	771	Chaussée	CME, AU	(Wu *et al.*, 1998)
9	88	93	221	Chaussée	CME, ASU	(Wu *et al.*, 1998)
4	14	30	113	Chaussée	CME, AR	(Wu *et al.*, 1998)
-	-	17	-	Toiture	CM	(Gromaire-Mertz, 1998)[e]
-	-	60	-	Toiture	CM	(Xanthopoulos et Hahn, 1993)[e]
-	-	43.2	-	Toiture	CM	(Förster, 1996)[e]
3	29	-	304	Toiture	CME	(Gromaire-Mertz *et al.*, 1999)
-	-	40	-	Cour	CM	(Gromaire-Mertz, 1998)[e]
-	-	110	-	Cour	CM	(Pitt, 1995)[e]
22	74	-	490	Parcs	CME	(Gromaire *et al.*, 1999)

Tableau I-5 : Quelques valeurs de concentrations en MES pour les eaux de ruissellement

Les concentrations en MES des eaux de ruissellement (pour les valeurs minimums, médianes et moyennes fournies) sont le plus souvent inférieures à celles susceptibles d'être rencontrées en réseau d'assainissement (Tableau I-4). Les concentrations maximales relevées dans le Tableau I-5 sont très variables : d'une centaine de mg/L à une centaine de g/L (Dudley *et al.*, 1997). Ces concentrations extrêmes semblent être dues aux évènements climatiques (neige) et à la localisation

[d] Cité dans (Bent *et al.*, 2001)
[e] Cité dans (Kafi-Benyahia, 2006)

des autoroutes (parfois rurales) sur lesquels d'importantes quantités de MES peuvent être stockées avant la fonte des neiges ou la pluie. Les concentrations en MES des eaux de ruissellement (le plus souvent faibles et parfois extrêmes) semblent expliquer les effets de dilution souvent rencontrés par temps de pluie dans les réseaux d'assainissement (Tableau I-4) et les concentrations maximales élevées parfois rencontrées dans la bibliographie (Chocat *et al.*, 2007 ; Threllfall *et al.*, 1991 ; Bertrand-Krajewski, 2006 ; Ellis, 1989 ; Novotny et Olem, 1994).

Les concentrations en MES susceptibles d'être rencontrées dans un système d'assainissement sont donc très variables, surtout dans des évènements pluvieux. La gamme des concentrations les plus probables s'échelonne de quelques mg/L à quelques g/L.

B.2. DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

Une recherche bibliographique similaire a été effectuée pour la DCO brute. Pour cet indicateur, les gammes de variation sont moins étendues (Tableau I-6). Comme pour les MES, les concentrations minimales sont celles du temps de pluie (EP, RUTP) mais les valeurs sont plus élevées (quelques dizaines de mg/L). Les concentrations moyennes en temps de pluie (EP, RUTP) sont cette fois-ci inférieures aux concentrations moyennes en temps sec (RU, EU). Les concentrations maximales observées présentent des valeurs similaires pour les différents types de réseaux (de 500 à 1 500 mg/L). Pour les eaux de temps sec (EU, RUTS) dans les réseaux unitaires les concentrations semblent atteindre régulièrement des valeurs supérieures au g/L. Les concentrations maximales sont très variables en temps de pluie (entre 73 et 1 600 mg/L).

Concentrations (mg/L)				Type d'eau	Remarques	Source
Minimum	Médiane	Moyenne	Maximum			
20	-	85	365	EP	CME	(Chocat *et al.*, 2007)
20	-	-	500	EP	OdG	(Bertrand-Krajewski, 2006)
50	-	-	1 500	EP	OdG	(Chocat *et al.*, 1997)
25	-	89	180	EP	CME	(Anta *et al.*, 2006)
92	-	212	388	EP	Ech. C_{MAX}	(Anta *et al.*, 2006)
205	-	-	1 284	EU	Ech.	(Grange et Pescheux, 1986)[a]
-	-	720	-	EU	CME	(Chocat *et al.*, 1997)
250	-	380	530	RU	CME	(Chocat *et al.*, 2007)
200	-	-	1 100	RU	OdG	(Chocat *et al.*, 1997)
100	-	-	1 400	RU	Ech.	(Marchandise *et al.*, 1978)[a]
300	-	-	1 000	RU	OdG	(Bertrand-Krajewski, 2006)
70	-	-	1 600	RUTP	Ech.	(Grange, 1994)[a]
42	-	-	900	RUTP	OdG	(Bertrand-Krajewski, 2006)
-	-	65	-	RUTP	CME	(USEPA, 1983)[c]
20	-	85	365	RUTP	CME	(Ellis, 1989)[c]
40	-	-	73	RUTP	CME	(Metcalf et Eddy, 1991)[c]
108	-	-	809	RUTP	CME	(Kafi-Benyahia, 2006)
131	-	-	1 512	RUTS	Ech.	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
96	-	-	1084	RUTS	CM	(Kafi-Benyahia, 2006)

Tableau I-6 : Quelques valeurs de concentrations en DCO brute observées en réseau d'assainissement

Pour les eaux de ruissellement, les concentrations en DCO sont relativement faibles : de quelques mg/L à une centaine de mg/L (exception faite de LHRSP et Laurensot, 1998).

Concentrations (mg/L)				Type d'eau	Remarques	Source
Minimum	Médiane	Moyenne	Maximum			
128	-	-	171	Chaussée	CME	(Chocat *et al.*, 2007)
4	48	70	177	Chaussée	CME, AU	(Wu *et al.*, 1998)
6	32	39	81	Chaussée	CME, ASU	(Wu *et al.*, 1998)
7	24	22	45	Chaussée	CME, AR	(Wu *et al.*, 1998)
-	-	135	-	Chaussée	CM	(Gromaire-Mertz, 1998)[e]
-	-	436	-	Chaussée	CM	(LHRSP et Laurensot, 1998)[e]
-	-	49	-	Chaussée	CM	(Xanthopoulos et Hahn, 1993)[e]
-	-	27	-	Toiture	CM	(Gromaire, 1998)[e]
-	-	22	-	Toiture	CM	(Sakai *et al.*, 1996)[e]
-	-	5.7	-	Toiture	CM	(Xanthopoulos et Hahn, 1993)[e]

Tableau I-7 : Quelques valeurs de concentrations en DCO brute dans les eaux de ruissellement

Les concentrations en DCO totale sont assez faibles dans les eaux de ruissellement (majoritairement inférieures à 100 mg/L) et peuvent parfois atteindre quelques centaines de mg/L. Les concentrations des eaux de ruissellement sur les chaussées semblent plus élevées que celles provenant des toitures (Gromaire, 1998 ; Sakai *et al.*, 1996 ; Xanthopoulos et Hahn, 1993). Les valeurs observables dans les eaux de ruissellement (tableau I-7) peuvent expliquer les effets de dilution des concentrations de DCO par temps de pluie dans les réseaux d'assainissement : inférieures ou égales à celles de temps sec.

Les variations de DCO présentent un comportement légèrement différent de celui des MES. Les eaux pluviales ou de ruissellement ne sont plus forcément à l'origine de l'augmentation des concentrations mais, le plus souvent, responsables d'un effet de dilution de cet indicateur plus présent dans les eaux de temps sec. Les concentrations en DCO brute les plus courantes varient de quelques dizaines de mg/L à 1.5 g/L.

Les concentrations en MES et DCO brute présentent donc des comportements assez différents. Si les concentrations en MES atteignent leurs maximums par temps de pluie, la DCO brute suit un comportement inverse : les concentrations en DCO brute diminuent par temps de pluie. Cette différence de comportement s'explique par les caractéristiques de eaux de ruissellement et implique, suivant les types de réseaux d'assainissement, la présence de matrices d'eaux très différentes en temps sec et en temps de pluie (variabilité du rapport MES/DCO brute).

B.3. MASSES VOLUMIQUES ET GRANULOMETRIE DES PARTICULES

Le Tableau I-8 fournit quelques valeurs de masse volumique des particules observées en hydrologie urbaine. Aucune tendance ne semble ressortir : les masses volumiques minimales et maximales sont sensiblement les mêmes suivant les types de réseaux quoique souvent un peu plus élevées par temps de pluie (Bachoc, 1992 ; Lin *et al.*, 2009). Les eaux de ruissellement apportent des particules le plus souvent minérales : en réseau unitaire, par temps de pluie, la fraction minérale augmente ce qui augmente la masse volumique des particules. A partir des quelques références citées, les masses volumiques des particules varient entre 1 700 et 2 600 kg/m^3.

Masse volumique (kg/m³)			Type d'eau	Source
Minimum	Moyenne	Maximum		
1 700	-	2 200	RU	(Chocat *et al.*, 2007)
-	2 000	-	RU	(Butler *et al.*, 1992)[f]
2 200	-	2 270	EP (Sédiments)	(Jacopin *et al.*, 1999)
2 190	-	2 580	EP	(Bachoc, 1992)[g]
-	2 330	-	EP	(Butler *et al.*, 1992)[f]
1 100	2 000	2 500	EP	(Anta, 2006)
2 200	-	2 400	EP	(Chocat *et al.*, 2007)
2 100	2 400	2 600	ER	(Lin *et al.*, 2009)
1 890	2 350	2 780	ER	(Butler *et al.*, 1992)[b]
-	-	2 400	ER	(Chebbo *et al.*, 1990)[b]

Tableau I-8 : Quelques valeurs de masse volumique des particules en hydrologie urbaine

Quelques valeurs caractéristiques de la granulométrie des particules sont données dans le Tableau I-9. Si les particules fines (quelques µm de diamètre équivalent) sont présentes dans tous les types de réseaux, les particules les plus grosses sont observables par temps de pluie, spécialement dans les réseaux séparatifs. A partir des valeurs fournies par la bibliographie (Tableau I-9), les d_{10} les plus courants sont de quelques µm, les d_{50} varient entre 20 et 60 µm et les d_{90} sont compris entre 400 et 800 µm.

Diamètres équivalents (µm) Min-Moyen-Max			% < 100µm	Type d'eau	Source
d_{10}	d_{50}	d_{90}			
-	62	-	-	RUTS	(Ristenpart *et al.*, 1995)
-	21.8 – 30.8 – 34.5	-	-	RUTS	(Piro *et al.*, 2010)
3.5	34.3	332	75	RU	(Butler *et al.*, 1992)[f]
-	51.2 – 57.7 – 59.4	-	-	RUTP	(Piro *et al.*, 2010)
-	50	-	-	RUTP	(Ristenpart *et al.*, 1995)
-	30-40	-	70 - 80	EP et RUTP	(Chocat *et al.*, 2007)
4.4	35.1	611	81	EP	(Butler *et al.*, 1992)[f]
-	9 – 38 -79	-	-	EP	(Anta *et al.*, 2006)
4 – 5 - 6	37 – 42 - 50	202 - 387	69 – 79	Sédiments, EP	(Jacopin *et al.*, 1999)
370	555	875	-	ER Chaussée	(Sansalone *et al.*, 1998)[d]
-	40 – 60	-	-	ER Chaussée	(Ball et Abustan, 1995)[d]
354	-	707	-	ER Chaussée	(Vermette *et al.*, 1987)[d]
-	10 – 13 – 16	-	-	ER Chaussée	(Andrall *et al.*, 1999)[d]
-	60 – 80 – 100	-	-	ER Chaussée	(Butler *et al.*, 1996a)[d]
-	300 – 750 – 1 000	-	-	ER Chaussée	(Butler *et al.*, 1996b) [d]
77 – 110 - 180	370 – 570 - 785	480 – 70 - 1 200	-	ER Chaussée	(Sansalone *et al.*, 1998)[d]
45 - 100	100 – 230	200 - 800	-	ER	(Lin *et al.*, 2009)[h]
3.9	34.7	456	78	ER	(Butler *et al.*, 1992)[f]

Tableau I-9 : Récapitulatif des gammes granulométriques des particules en hydrologie urbaine

A l'exception de quelques articles (Anta *et al.*, 2006 ; Ball et Abustan, 1995 ; Andrall *et al.*, 1999 et Butler *et al.*, 1992), les particules transportées par les eaux de ruissellement peuvent atteindre des

[f] Cité dans (Bertrand-Krajewski, 2006)
[g] Cité dans (Jacopin *et al.*, 1999)
[h] d_{20}, d_{50} et d_{80} pour cet article

diamètres équivalents assez importants (Sansalone *et al.*, 1998 ; Vermett *et al.*, 1987 : Butler *et al.*, 1996b), parfois de l'ordre du millimètre. La taille des particules semble donc augmenter par temps de pluie, de part l'apport des eaux de ruissellement. Ce comportement semble être confirmé par Piro *et al.* (2010) : les d_{50} sont compris entre 20 et 35 µm en temps sec et entre 50 et 60 µm en temps de pluie.

Une recherche bibliographique a été tentée, sans succès, afin d'obtenir des informations sur la forme des particules (caractérisées par un diamètre équivalent même si elles ne sont pas sphériques : ceci est lié aux méthodes de mesure – tamisage ou granulométrie laser) et sur leur état de surface en hydrologie urbaine. Malheureusement aucune étude, à notre connaissance, ne propose une synthèse ou une présentation de paramètres géométriques pouvant être utilisés pour décrire l'ensemble des particules : sphères, ellipse, plaquette, particules anguleuses ou lissées, rugosité, etc.

D'après les éléments bibliographiques listés (Tableaux I-8 et 9), les évènements pluvieux apportent des particules plus grosses (par les eaux de ruissellement) et plus denses qu'en temps sec. Les caractéristiques des particules sont donc très variables (surtout en réseau unitaire).

C. MESURAGE DES CONCENTRATIONS EN MES ET DCO

La métrologie s'est développée depuis quelques décennies afin de permettre l'estimation en continu des concentrations caractéristiques dans les réseaux d'assainissement. De nombreux dispositifs métrologiques (Gray *et al.*, 2006 et 2009 ; Wren *et al.*, 2000) existent pour mesurer les concentrations en MES, et implicitement en DCO brute, dans les eaux : méthodes acoustiques (Dinehart et Burau, 2005 ; Abda *et al.*, 2009, Defendi *et al.*, 2010 et Simmons *et al.*, 2010), diffraction laser (Topping *et al.*, 2005 ; Melis et Topping, 2003), turbidité (en transmission et en néphélométrie), différence de pression (Hsu et Cai, 2010), réflectance spectrale, réflectance de faisceau focalisé, mesure nucléaire, tubes vibrants, vidéo et sondes d'impact. A cette longue liste, d'autres technologies peuvent encore s'ajouter : la spectrométrie UV/Visible, les capteurs capacitifs (Li *et al.*, 2005), le temps de transit de micro-ondes et les fibres optiques (Campbell *et al.*, 2005).

Toutes ces technologies ne sont pas, à ce jour, applicables en réseau d'assainissement : sondes trop volumineuses (atténuation acoustique, laser), conditions d'utilisation non satisfaites, gammes de concentration non compatibles avec les concentrations usuelles en réseaux d'assainissement (différence de pression, fibre optique), etc. Les technologies utilisées dans le cadre de cette thèse sont décrites ci-après. Pour les autres, de très nombreuses informations et références bibliographiques sont disponibles dans (Gray *et al.*, 2006 et 2009 ; Wren *et al.*, 2000).

De nombreuses études ont utilisé la mesure en continu de concentrations caractéristiques pour mesurer des pollutogrammes en temps de pluie (Maribas *et al.*, 2008), pour estimer des flux évènementiels ou annuels produits par des bassins versants ou/et rejetés vers le milieu naturel (Gruber *et al.*, 2005 ; Hochedlinger *et al.*, 2006 ; Lacour *et al.*, 2009a et b ; Métadier et Bertrand-Krajewski, 2011a), évaluer l'efficacité d'un bassin de décantation (Emerson *et al.*, 2010), évaluer les apports de temps sec dans les évènements pluvieux (Métadier et Bertrand-Krajewski, 2011b), identifier des rejets industriels dans les réseaux d'assainissement (Hoppe *et al.*, 2009 ; Dürrenmatt et Gujer, 2011), gérer en temps réel un déversoir d'orage en fonction des concentrations en polluants (Hoppe *et al.*, 2011), optimiser les dosages de réactifs en temps réel en fonction des charges polluantes (Mels *et al.*, 2004 ; Gutierrez et al, 2010), etc. Les applications de ces méthodes sont nombreuses et, sans aucun doute, pas encore toutes créées ni testées.

C.1. LA TURBIDITE

Les turbidimètres sont très probablement les appareils les plus utilisés pour l'estimation en continu des MES ou des polluants particulaires, certainement pour des raisons de coût et de simplicité de mise en œuvre. Les relations entre la turbidité et les concentrations en MES sont le plus souvent linéaires (Lacour *et al.*, 2009a ; Lacour *et al.*, 2009b ; Maréchal, 2001 ; Ruban *et al.*, 2001). Ce constat est aussi valable pour la DCO (Mels *et al.*, 2004).

Ces appareils présentent néanmoins quelques inconvénients (Gray *et al.*, 2006 et 2009 ; Wren *et al.*, 2000). Ils sont intrusifs, sensibles à la granulométrie (spécialement pour les appareils utilisant la néphélométrie (Conner et De Visser[i], 1992 et Sutherland *et al.*[j], 2000), à la couleur (Sutherland *et al.*[j], 2000), à la forme, à l'état de surface des particules et ne mesurent qu'au voisinage des cellules d'émission et de réception. Selon Gray *et al.* (2006), les appareils en transmission sont plus sensibles aux basses concentrations.

Malgré ces inconvénients, de nombreuses études ont montré des corrélations satisfaisantes entre la turbidité à différentes longueurs d'onde : ultraviolet, visible ou infrarouge et les concentrations en MES ou DCO : les coefficients de corrélation (r^2) sont très souvent supérieurs à 0.8 (Tableaux I-10a pour les MES et I-10b pour les DCO). Dans ces tableaux, le nombre *N* d'échantillons utilisés dans chaque étude est donné en première colonne. Les valeurs données par Torres (2008) correspondent à deux sous-jeux de données : un premier de huit échantillons pour l'étalonnage et un second de huit échantillons pour la validation.

N.	Origine des échantillons	Longueur d'onde utilisée (nm)	r^2	Source
-	EP	-	0.93	(Doyen, 1992)[a]
-	EP	-	0.93	(Doyen, 1992)[a]
24	EU	546	0.97	(Grange et Pescheux, 1986)[a]
49	EU	850	0.98	(Baudu *et al.*, 1995)[a]
-	RU	-	0.99	(Marechal *et al.*, 2001)
37	RU	-	0.92	(Lacour *et al.*, 2009)
27	RU	-	0.97	(Lacour *et al.*, 2009)
33	RUTP	546	0.93	(Ruban *et al.*, 2001)
33	RUTP	254	0.83	(Ruban *et al.*, 2001)
-	RUTP	-	0.94	(Marechal *et al.*, 2001)
71	RUTP	546	0.82	(Grange, 1994) [a]
57	EP, RUTP	506	0.91	(Bouzanne, 1985)[a] et (Paitry, 1987)[a]
102	EP, RUTP	506	0.93	(Bouzanne, 1985)[a] et (Paitry, 1987)[a]
72	EP, RUTP	506	0.91	(Bouzanne, 1985)[a] et (Paitry, 1987)[a]
-	RUTS	-	0.96	(Doyen, 1992)[a]
-	RUTS	-	0.97	(Doyen, 1992)[a]
114	RUTS	546	0.56	(Ruban *et al.*, 2001)
114	RUTS	254	0.74	(Ruban *et al.*, 2001)
16	RS	880	0.972 – 0.981	(Torres, 2008)
41	Entrée STEP	-	0.95	(Marchandise *et al.*, 1978)[a]
43	Entrée STEP	-	0.90	(Marchandise *et al.*, 1978)[a]
39	Entrée STEP, TS	400 – 700	0.94	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
18	Entrée STEP, TS	400 – 700	0.92	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
34	Entrée STEP, TS	400 – 700	0.94	(Ruban *et al.*, 1993)[a]

Tableau I-10a : Quelques valeurs des coefficients de corrélation entre MES et turbidité

[i] Cité dans (Gray *et al.*, 2006)

Pour les MES (Tableau I-10a), les valeurs des coefficients de corrélation sont plus élevées pour les études ayant utilisé des longueurs d'ondes dans l'infra-rouge (Torres, 2008 ; Baudu *et al.*, 1995), elles sont plus faibles dans le visible (Grange et Pescheux, 1986 ; Ruban *et al.*, 2001 ; Grange, 1994 ; Bouzanne, 1985 ; Paitry, 1987).

Ruban *et al.* (2001) ont utilisé deux longueurs d'ondes (546 et 254 nm) : en temps sec (RUTS), la longueur d'onde UV offre une meilleure corrélation que la longueur d'onde visible (546 nm) alors que par temps de pluie, le résultat est à l'opposé (r^2 de 0.93 à 546 nm et de 0.83 pour la longueur d'onde dans l'ultra-violet). Une explication possible de ces observations est liée à la nature des particules, qui sont plus organiques et plus diffusantes en temps sec qu'en temps de pluie.

N.	Origine des échantillons	Longueur d'onde utilisée (nm)	r^2	Source
24	EU	254	0.95	(Grange et Pescheux, 1986)[a]
30	EU	850, 550 et conductivité	0.98	(Baudu *et al.*, 1995)[a]
27	RU	-	0.74	(Lacour *et al.*, 2009)
19	RU	-	0.97	(Lacour *et al.*, 2009)
33	RUTP	546	0.69	(Ruban *et al.*, 2001)
33	RUTP	254	0.92	(Ruban *et al.*, 2001)
73	RUTP	254	0.94	(Grange, 1994)[a]
57	EP, RUTP	506	0.82	Bouzanne (1985)[a] et Paitry (1987)[a]
102	EP, RUTP	506	0.77	Bouzanne (1985)[a] et Paitry (1987)[a]
72	EP, RUTP	506	0.82	Bouzanne (1985)[a] et Paitry (1987)[a]
114	RUTS	546	0.60	(Ruban *et al.*, 2001)
114	RUTS	254	0.80	(Ruban *et al.*, 2001)
41	Entrée STEP	-	0.95	(Marchandise *et al.*, 1978)[a]
43	Entrée STEP	-	0.90	(Marchandise *et al.*, 1978)[a]
39	Entrée STEP, TS	400 – 700 nm	0.93	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
18	Entrée STEP, TS	400 – 700 nm	0.93	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
34	Entrée STEP, TS	400 – 700 nm	0.91	(Ruban *et al.*, 1993)[a]
-	STEP	-	0.98[j]	(Mels *et al.*, 2004)
16	RS	880	0.879 – 0.931	(Torres, 2008)

Tableau I-10b : Quelques valeurs de coefficients de corrélation entre DCO brute (i.e. totale) et turbidité

Pour la DCO (Tableau I-10b), Baudu *et al.* (1995) fournissent le meilleur coefficient de corrélation (0.98) en utilisant la conductivité en complément de la turbidité à deux longueurs d'onde (une dans l'infrarouge et une dans le visible). Ce résultat peut être probablement expliqué par la mesure, via la conductivité, de la part ionique des éléments dissous dans les eaux usées (EU) dans laquelle peuvent se trouver des ions responsables d'une partie de la DCO dissoute et donc de la DCO totale. Les corrélations entre turbidité et concentrations en DCO semblent plus performantes dans l'ultra-violet (254 nm) que dans le visible (Ruban *et al.*, 2001).

D'après l'étude bibliographique (Tableaux I-10 a & b), un large panel de longueurs d'ondes (entre l'ultra-violet et l'infra-rouge) semble nécessaire afin de suivre l'ensemble des indicateurs (MES et DCO) :

- les longueurs d'onde dans l'UV (typiquement à 254 nm) sont plus souvent utilisées pour l'estimation des concentrations en DCO,
- les longueurs d'onde dans le visible et l'infrarouge (au-delà de 850 nm) sont plutôt utilisées pour les MES,
- les valeurs des coefficients de corrélation sont légèrement inférieures pour la DCO car la part dissoute et variable de la DCO n'est pas forcément visible par les appareils optiques,

[j] DCO particulaire pour cette référence

- la DCO semble cependant pouvoir être approchée en utilisant la conductivité (Baudu, 1995).

C.2. LA SPECTROMETRIE UV/VISIBLE

L'utilisation de la spectrométrie UV/Visible en réseau d'assainissement est plus récente que celles des turbidimètres. A ce jour le fournisseur le plus fréquent est la société s::can (la sonde est présentée au paragraphe B.2.2.c de la partie consacrée aux sites, matériels et méthodes). L'utilisation des absorbances à différentes longueurs d'onde permet de déterminer simultanément les concentrations de plusieurs indicateurs ou polluants (MES, DCO brute, DCO dissoute, nitrates, nitrites, etc.).

Depuis une décennie, de nombreuses études sur les stations d'épuration (STEP) utilisant ce capteur sont publiées, dont peu comparent les performances des méthodes d'étalonnage existantes : la « global calibration » déterminée par le fournisseur, la « local calibration » déterminée avec des échantillons prélevés sur le site de mesure (calculée via le logiciel fournit avec la sonde) et l'étalonnage spectral, le plus souvent grâce à des méthodes PLS (Partial Least Squares), déterminé à partir des spectres enregistrés sur des échantillons locaux.

Nb. D'Ech.	Origine des échantillons	Etalonnage	Nb longueurs d'onde	r^2	Source
-	STEP	Spectral	1	0.83	(Langergraber *et al.*, 2003)
-	STEP	Spectral	-	0.95	(Langergraber *et al.*, 2003)
-	STEP	Global	-	0.83	(Rieger *et al.*, 2006)
26	STEP	Local	-	0.83	(Rieger *et al.*, 2006)
26	STEP	Spectral	-	0.90	(Rieger *et al.*, 2006)
44	Sortie STEP	Spectral	7 (230 – 330 nm)	0.848	(Rieger *et al.*, 2004)
44	Sortie STEP	Spectral	1 (378 nm)	0.326	(Rieger *et al.*, 2004)
-	Pilote STEP	Spectral	-	0.995	(Langergraber *et al.*, 2004b)
16	RS	Global	-	0.981	(Torres, 2008)
16	RS	Local	-	0.975 – 0.998[l]	(Torres, 2008)
16	RS	Spectral	177 (290 – 730 nm)	0.996 – 0.996[l]	(Torres, 2008)

Tableau I-11a : Quelques valeurs de coefficients de corrélation entre MES et spectrométrie UV/Visible

Quel que soit l'indicateur sélectionné, MES (Tableau I-11a) ou DCO (Tableau I-11b), l'étalonnage global semble être moins performant que l'étalonnage local, lui-même moins performant que l'étalonnage spectral : Rieger *et al.* (2006) ; Torres (2008) ; Maribas *et al.* (2008). Rieger *et al.* (2004) ont testé plusieurs modèles de régression spectrale pour les mêmes jeux de données : les meilleurs modèles (selon le critère du coefficient de corrélation) sont les modèles qui ont le plus de longueurs d'onde. Pour les MES, r^2 passe de 0.326 pour un modèle à une longueur d'onde à 0.848 pour un modèle à sept longueurs d'onde. Pour la DCO dissoute, r^2 varie entre 0.316 pour un modèle à une longueur d'onde et 0.905 pour un modèle utilisant cinq variables explicatives. Torres (2008) a utilisé un grand nombre de longueurs d'onde couvrant tout le spectre UV-visible alors que Rieger *et al.* ont utilisé un nombre plus réduit de longueurs d'onde (dans le proche UV pour les MES - 387 nm pour le modèle à une seule variable, dans l'UV plus lointain pour la DCO dissoute – 230 nm pour le modèle à une seule variable). A l'exception de ces deux auteurs, aucun n'a indiqué le nombre et les longueurs d'onde utilisées dans leurs modèles.

	N.	Origine des échantillons	Etalonnage	Nb longueurs d'onde	r^2	Source
DCO brute	-	Entrée STEP	Spectral	-	0.95	(Langergraber *et al.*, 2004a)
	-	STEP, TP	Global	-	0.84	(Maribas *et al.*, 2008)
	-	STEP, TP	Spectral	-	0.94 – 0.97[k]	(Maribas *et al.*, 2008)
	-	STEP	Global	-	0.23 – 0.83 – 0.93[l]	(Rieger *et al.*, 2006)
	-	STEP	Spectral	-	0.9 – 0.94 - 0.97	(Rieger *et al.*, 2006)
	-	STEP	Spectral	1	0.88	(Langergraber *et al.*, 2003)
	-	STEP	Spectral	-	0.9	(Langergraber *et al.*, 2003)
	-	Sortie STEP	Spectral	-	0.9	(Langergraber *et al.*, 2004a)
	16	RS	Global	-	0.911	(Torres, 2008)
	16	RS	Local	-	0.902 – 0.940[k]	(Torres, 2008)
	16	RS	Spectral	210 (207.5 – 730 nm)	0.978 – 0.991[k]	(Torres, 2008)
DCO dissoute	-	Entrée STEP	Spectral	-	0.95	(Langergraber *et al.*, 2004a)
	-	STEP	Spectral	1	0.72	(Langergraber *et al.*, 2003)
	-	STEP	Spectral	-	0.91	(Langergraber *et al.*, 2003)
	-	Sortie STEP	Spectral	-	0.91	(Langergraber *et al.*, 2004a)
	12	Sortie STEP	Spectral	5 (250 – 340 nm)	0.905	(Rieger *et al.*, 2004)
	12	Sortie STEP	Spectral	1 (230 nm)	0.316	(Rieger *et al.*, 2004)
	-	Pilote STEP	Spectral	-	0.9	(Langergraber *et al.*, 2004b)

Tableau I-11b : Quelques valeurs de coefficients de corrélation entre DCO et spectrométrie UV/Visible

Il résulte des tableaux I-11a et b que la spectrométrie UV/Visible offre de bonnes performances pour les MES, la DCO brute et la DCO dissoute : les coefficients de corrélations sont toujours, pour les modèles à plusieurs longueurs d'onde, supérieurs à 0.8 et dans la plupart des cas supérieurs à 0.9. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les coefficients de corrélation déterminé avec les turbidimètres et peuvent être très bonnes lorsqu'un grand nombre de longueurs d'ondes sont utilisées (Torres, 2008).

Peu voire pas d'information sur les sources d'erreur des estimations des concentrations par cette méthode sont disponibles. En l'absence d'information, elles ont été considérées comme étant les mêmes que pour la turbidité en transmission (technologie similaire).

[k] Jeu d'étalonnage utilisé pour caler le modèle – Jeu de validation utilisé pour sa vérification
[l] Valeurs sur trois STEP différentes

C.3. LE TEMPS DE TRANSIT DE MICRO-ONDES

Une nouvelle application d'un capteur, utilisé initialement dans l'industrie papetière et présenté dans le paragraphe B.2.2.D de la partie consacrée aux sites, matériels et méthodes, a été proposée par Poutiainen *et al.* (2009 et 2010). De bonnes corrélations entre les signaux du capteur et les concentrations en MES (r^2 = 0.819) ou en DCO brute (r^2 = 0.623) ont été obtenues (Poutiainen *et al.*, 2009) pour des effluents en entrée de station d'épuration.

Les coefficients de corrélation sont cependant inférieurs à ceux issus de la bibliographie pour la turbidimétrie et la spectrométrie UV/Visible.

D. METHODES MATHEMATIQUES UTILISEES DANS CES TRAVAUX

D.1. CALCULS D'INCERTITUDES

Des estimations systématiques des incertitudes ont été effectuées afin de quantifier la dispersion des valeurs associées à chaque résultat *y*, calculé à partir de différents paramètres et variables x_i, selon les Equations I-2a et b.

$$y = f(x_i) + \varepsilon \qquad \text{Eq. I-2a}$$

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(y_i - y_{Ci})^2}{N - p - 1}} \qquad \text{Eq. I-2b}$$

Avec : - ε, écart résiduel pour l'estimation de *y*,
- *N*, nombre de données disponibles pour le calcul de *f*,
- y_i, valeur de la donnée d'indice *i*,
- y_{Ci}, valeur du résultat *i* pour l'indice *i*,
- *p*, nombre de paramètres de la fonction *f*.

Couramment chaque résultat est donné avec son incertitude type et/ou son intervalle de confiance à 95 % (noté *IC 95 %*) associés à la valeur moyenne de *y*, qui peut être calculée à partir de deux méthodes indépendantes : la loi de propagation des incertitudes (D.1.1) et la méthode de Monte Carlo (D.1.2).

D.1.1. LOI DE PROPAGATION DES INCERTITUDES

La loi de propagation des incertitudes est une méthode analytique qui permet de déterminer une incertitude type du résultat à partir des incertitudes types des variables, des paramètres utilisés pour calculer le résultat et des covariances entre les paramètres et/ou les variables. Cette méthode normalisée (NF ENV 13005, 1999 et JCGM 104, 2009) est applicable sous l'hypothèse que toutes les variables et tous les paramètres soient distribués selon des lois symétriques.

Si un résultat *y* est calculé à partir d'une fonction *f* à *N* variables ou paramètres x_i, son incertitude type *u(y)* peut être calculée à partir des Equations I-3 et I-4. *u(y)* est appelée incertitude type composée.

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} u^2(x_i) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} \text{cov}(x_i, x_j) \cdot \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j}} \qquad \text{Eq. I-3}$$

$$\text{cov}(x_i, x_j) = r(x_i, x_j) \cdot u(x_i) \cdot u(x_j) \qquad \text{Eq. I-4}$$

Avec : - r, le coefficient de corrélation entre les grandeurs x_i et x_j et/ou entre les incertitudes types $u(x_i)$ et $u(y_i)$ (Joannis et Bertrand-Krajewski, 2009),
- $u(x_i)$, l'incertitude type associée à x_i.

On distingue trois catégories d'incertitudes types pour les grandeurs x_i :
- l'incertitude de type A égale à l'écart-type d'observations répétées,
- les incertitudes de type B obtenues à partir : (i) de résultats expérimentaux antérieurs, (ii) des informations fournies par les fabricants des instruments utilisés, (iii) des données fournies par les différents certificats ou (iv) la bibliographie,
- une incertitude type composée, calculée par les Equations I-3 et I-4.

La largeur de l'intervalle de confiance à 95 % du résultat y (noté *IC 95 %*), centré autour de la valeur moyenne de y, est ensuite calculée par l'Equation I-5.

$$IC \quad 95\% = \pm 2 \cdot u(y) \qquad \text{Eq. I-5}$$

Dans l'Equation I-5, le facteur 2 est appelé facteur d'élargissement. Rigoureusement, il est égal à 1.96 pour un intervalle de confiance à 95 % mais les normes et l'usage courant ont adopté cette simplification.

D.1.2. SIMULATIONS DE MONTE CARLO

La méthode de Monte Carlo fait appel à la génération numérique d'une grande série de données pour étudier la propagation des fonctions de densité de probabilité entre les grandeurs d'entrées x_i (paramètres et variables) et celle de sortie y. Les simulations de Monte Carlo sont généralement utilisées lorsque les conditions d'utilisation de la loi de propagation des incertitudes ne sont plus respectées (absence de modèle analytique, distributions non symétriques des grandeurs, …) : elles constituent donc la méthode de référence. En utilisant les mêmes notations qu'au paragraphe précédent, la Figure I-4 illustre le principe général de l'estimation des incertitudes par les simulations de Monte Carlo.

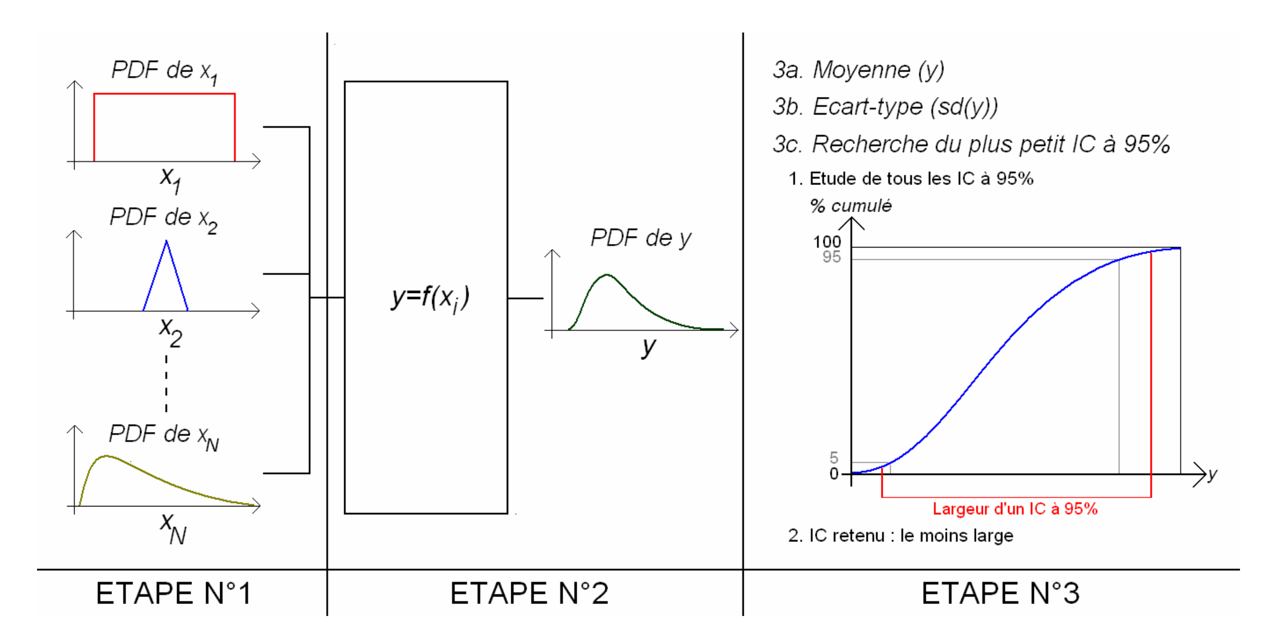


Figure I-4 : Principe général des simulations de Monte Carlo

La première étape consiste à identifier les grandeurs explicatives x_i, les fonctions de densité de probabilités qui leurs sont liées, l'existence ou non de corrélations (covariances non nulles) entre les grandeurs ainsi que le modèle ou les méthodes numériques nécessaires pour relier les grandeurs explicatives au résultat souhaité y.

Sur la base de cette première étude, il faut ensuite choisir le nombre de simulations de Monte Carlo N_{MC} nécessaire pour une estimation correcte de y et de sa dispersion, compte tenu du temps de calcul nécessaire pour chacune des simulations : arbitrairement choisi entre 50 et 1 000 000 ou adapté itérativement en fonction d'un critère de précision et des résultats souhaités : moyenne et incertitudes types des coefficients, intervalle de couverture à 95 % (ISO, 2008).

L'étape suivante consiste à créer, à l'aide de générateurs de nombres pseudo aléatoires, N_{MC} jeux de grandeurs explicatives puis à réaliser N_{MC} calculs de y. A la fin des simulations, une synthèse des résultats est réalisée : la moyenne, l'écart-type (non demandé par la norme) et le plus petit intervalle de couverture (généralement de 95%) sont conservés.

La norme (ISO, 2008) recommande aussi de vérifier certains points pour s'assurer de la qualité des simulations effectuées et des résultats obtenus : f est continue au voisinage des valeurs x_i, la fonction de distribution de y est continue et strictement croissante, la PDF de y est continue, strictement positive, unimodale et strictement croissante (respectivement décroissante) ou constante à gauche (respectivement à droite).

Cette méthode a de nombreux avantages par rapport à la loi de propagation des incertitudes. Elle est applicable à tous types de modèles ou de méthodes numériques, pour des grandeurs explicatives pouvant être non normalement distribuées. Elle nécessite parfois, selon les jeux de données, les modèles et les méthodes numériques mis en œuvre, des temps de calculs parfois longs (même sur les PC modernes).

D.2. COMPARAISON DE DEUX VALEURS

Un calcul a été souvent utilisé tout au long de ces travaux : la comparaison de deux valeurs (GRAIE, 2008a). Il s'agit d'un test permettant de confirmer ou d'infirmer la concordance de deux valeurs y_1 et y_2 aux incertitudes près. Deux valeurs sont considérées comme non significativement différentes si l'Equation I-6 est vérifiée.

$$\left|y_1 - y_2\right| \leq 2 \cdot \sqrt{u^2(y_1) + u^2(y_2) + 2 \cdot \mathrm{cov}[u(y_1), u(y_2)]} \qquad \text{Eq. I-6}$$

A l'inverse, si l'Equation I-6 n'est pas vérifiée, les valeurs sont considérées comme significativement différentes.

D.3. SEMI-VARIOGRAMME

L'analyse variographique est un outil simple qui permet d'étudier les corrélations partielles (Gy, 1998) au sein d'une série chronologique de données (y_i). Cet outil a été utilisé pour évaluer l'incertitude sur des volumes journaliers calculés à partir de séries de données de débits (Bertrand-Krajewski et Bardin, 2001 ; Joannis et Bertrand-Krajewski, 2009). Des observations réalisées à deux instants proches sont plus semblables que deux observations effectuées à deux instants éloignés. Le semi variogramme est obtenu par la représentation de la fonction $\gamma(d)$ (Equation I-7)

$$\gamma(d) = \frac{1}{2 \cdot N(d)} \sum_{i=1}^{N(d)} \left(y_i(t) - y_i(t+d)\right) \qquad \text{Eq. I-7}$$

Avec : - $\gamma(d)$, la semi variance calculée pour deux valeurs y_i séparées d'une durée d,
- $N(d)$, le nombre total de paires de points mesurés avec un intervalle d,
- $y_i(t)$ et $y_i(t+d)$, les valeurs prises aux instants t et $t+d$.

Le semi-variogramme est très simple à interpréter graphiquement (Figure I-5, tirée de (Bertrand-Krajewski et Bardin, 2001).

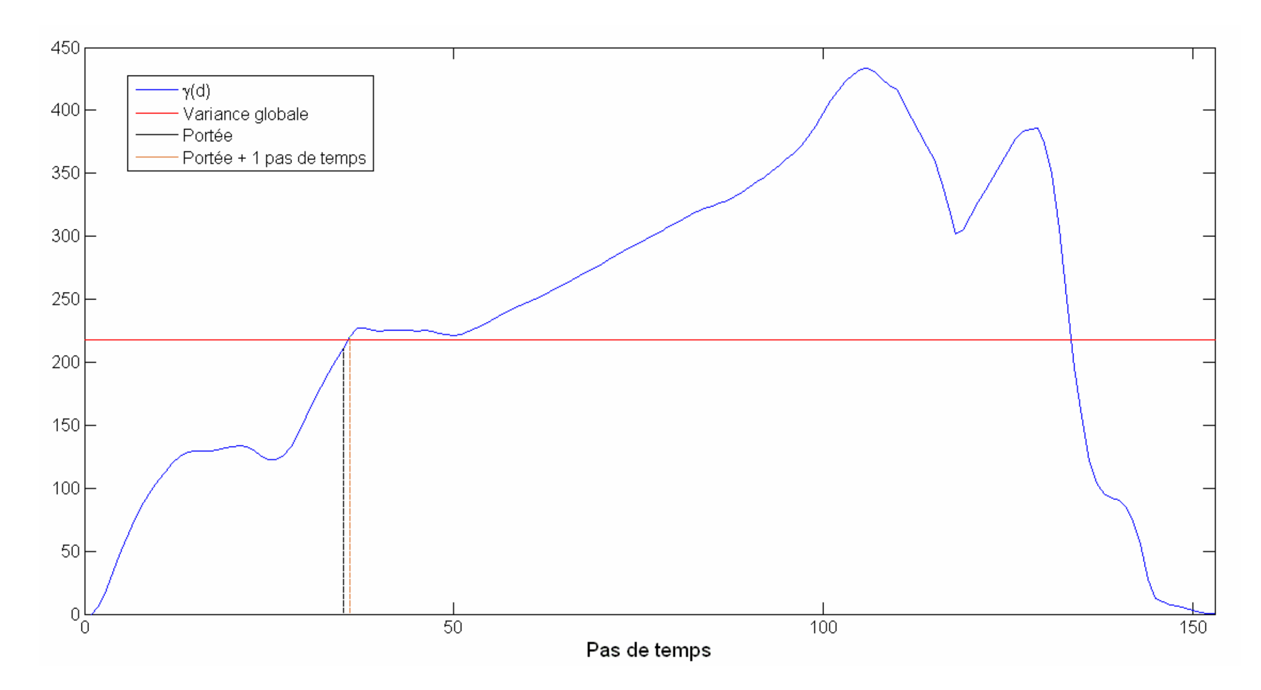


Figure I-5 : Principe général du variogramme

La fonction *γ(d)* (en bleu) et la variance globale (en rouge) de toute la série des valeurs y_i sont représentées sur la Figure I-5. Le pas de temps *d* pour lequel la fonction atteint la valeur de la variance globale (calculée à partir de tous les y_i) est appelé portée (en noir). Cette portée *p* représente le nombre de pas de temps à partir duquel les valeurs de y_i ne présentent plus de corrélation significative entre elles. Pour des intervalles supérieurs à *p* (en vert), les données sont considérées comme totalement indépendantes.

D.4. DETECTION D'OUTLIERS[m]

Les méthodes de détection d'outliers servent à identifier des échantillons anormaux ou atypiques au sein d'un ensemble d'échantillons multivariés. L'utilisation de telles méthodes permet de traiter les jeux de données (concentrations et signaux fournis par les capteurs) avant la recherche de corrélations entre les signaux et ces concentrations. Deux méthodes ont été utilisées : une basée sur la distance de Mahalanobis (Torres, 2008) et une autre dont la première étape basée sur la profondeur des données (Lopez-Pintado et Romo, 2006). La seconde méthode est inspirée de la distance de Cook : elle sera présentée dans la partie « Méthodes » de ce présent document.

D.4.1. METHODE BASEE SUR LA DISTANCE DE MAHALANOBIS

Cette méthode cherche à identifier certains échantillons situés trop loin du centre d'une population *p* multivariée. Contrairement à la seconde méthode proposée dans la suite de ce rapport, elle est basée sur les données des différents échantillons et non pas sur l'influence d'un échantillon sur le calage d'un modèle de régression.

D.4.1.A. PRINCIPE GENERAL

Pour un ensemble d'échantillons multivariés ***X*** à *p* dimensions et de *N* individus (***X*** de taille *N*, *p*), la distance de Mahalanobis est calculée pour chacun des échantillons $\mathbf{x}_i$ (*i* compris entre *1* et *N*) par l'Equation I-8 (Filzmoser *et al.*, 2005):

[m] Il existe plusieurs traductions françaises de ce terme anglais : valeur aberrante, échantillon clandestin, etc. Aucune ne comporte l'ensemble des origines probables de cet écart par rapport au reste des données (échantillon atypique, erreur dans l'évalution d'une ou plusieurs composante(s) de cet échantillon). Pour cette raison, le terme Outlier est conservé dans la suite de ce rapport.

$$MD_i = \sqrt{(x_i - t)^T \cdot C \cdot (x_i - t)}$$ Eq. I-8

Où $\boldsymbol{t}$ est la localisation multivariée estimée du centroïde (moyenne arithmétique multivariée) et $\boldsymbol{C}$ la matrice des covariances de l'ensemble des N échantillons.

Pour un ensemble normalement distribué, les N valeurs des MD_i^2 ont une distribution similaire à celle du Khi-deux à p degrés de liberté. Si l'Equation I-9 est vérifiée (i.e. si la distance de Mahalanobis est supérieure à la valeur du Khi-deux à p degrés de liberté et à un niveau de confiance égal à 1-α), l'échantillon d'indice i est considéré comme un possible outlier pour ce niveau de confiance.

$$MD_i^{\ 2} > \chi_{p;1-\alpha}^{\ \ 2}$$ Eq. I-9

Graphiquement (Figure I-6, pour 1000 échantillons à deux dimensions), la méthode consiste à rechercher tous les échantillons (en bleu) situés à l'extérieur de l'ellipsoïde (en rouge) dont le centre est le centroïde (en noir).

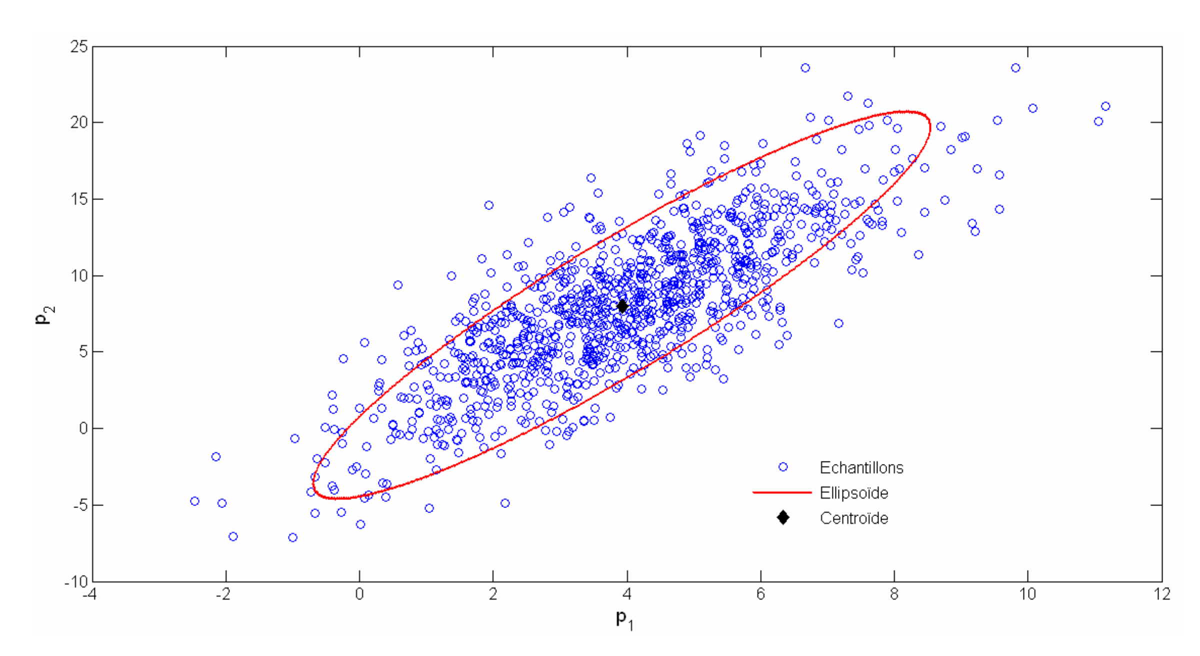


Figure I-6 : Schéma de principe de la détection d'outliers par la distance de Mahalanobis

L'inconvénient majeur de l'utilisation de la distance de Mahalanobis est sa sensibilité aux outliers ou aux groupes d'outliers qu'elle cherche à identifier. Une solution pour contourner ce problème a été proposée par Rousseeuw et van Driessen (1999) : la recherche du minimum du déterminant de la matrice des covariances (MCD pour Minimum Covariance Determinant). C'est une méthode qui permet de calculer de manière robuste les estimateurs de la dispersion : $\boldsymbol{t_R}$, la localisation multivariée du centroïde et $\boldsymbol{C_R}$, la matrice des covariances.

Les calculs de $\boldsymbol{t_R}$ et de $\boldsymbol{C_R}$ sont effectués sur un sous-ensemble d'échantillons de taille h ($h < N$). Rousseeuw et van Driessen (1999) proposent de chercher ce sous-ensemble à partir de 500 tirages de h échantillons parmi les N disponibles. Pour chacun des tirages k, une matrice de covariance $\boldsymbol{C_{0,k}}$ et le centroïde $\boldsymbol{t_{0,k}}$ sont initialement calculés. Les échantillons sont ensuite classés selon leur distance de Mahalanobis (Equation I-8) et un tirage fils (de taille h) du premier est constitué. $\boldsymbol{C_{1,k}}$ et $\boldsymbol{t_{1,k}}$ sont alors calculés, etc. Le processus s'arrête à l'étape M si et seulement si det($\boldsymbol{C_{M,k}}$) = 0 ou det($\boldsymbol{C_{M,k}}$) = det($\boldsymbol{C_{M-1,k}}$). Ces étapes sont alors réitérées pour un autre sous-ensemble k parmi les 500 initiaux. $\boldsymbol{t_R}$ et $\boldsymbol{C_R}$ sont calculés à partir du sous-ensemble tel que det($\boldsymbol{C_{M,k}}$) soit minimum.

Le choix de la taille *h* est un paramètre important dans le calcul des estimateurs robustes (Torres, 2008). *h* doit répondre aux contraintes suivantes (Rousseeuw et van Driessen, 1999 ; Verboren et Hubert, 2005) : *(i)* $h = 0.75\ N$ si l'ensemble des échantillons ne contient pas plus de 25 % d'Outliers, *(ii)* $h > p$, *(iii)* si $p < 0.5\ N$, *h* doit être supérieur à $0.5\ N$, *(iv)* il est possible de prendre $h = 0.5\ N$ si $N > 5p$ et *(v)* pour les faibles rapports N/p, il est préférable de choisir *(i)*. Au cours de ces travaux, la taille de *h* a toujours été prise égale à 75 % du nombre d'échantillons disponibles.

L'identification des échantillons considérés comme Outliers est alors effectuée à partir du calcul de la distance robuste (Equation I-10) et des valeurs du Khi-deux.

$$RD_i = \sqrt{(x_i - t_R)^T \cdot C_R \cdot (x_i - t_R)} \qquad \text{Eq. I-10}$$

D.4.1.B. UTILISATION DE LA METHODE (TORRES, 2008)

Cette méthode a été utilisée par Torres (2008) pour l'élimination d'outliers dans une population 3-multivariée (MES, DCO totale et Turbidité). Elle comporte trois étapes :

a. Suppression des valeurs aberrantes des concentrations en MES et DCO par analyse des résultats des triplicats (méthode présentée dans le paragraphe C.2.2 de la partie consacrée aux sites, matériels et méthodes),
b. Suppression des valeurs trop incertaines (seuils maximums d'incertitude relative : 10 % pour les MES, 20 % pour la DCO et 5 % pour la turbidité)
c. Application de la méthode présentée dans le paragraphe (D.4.1.A).

Cette méthode a été étendue à des populations de tailles plus importantes (jusqu'à plus de 200 variables, voir partie « Méthode »). Cette extension a été nécessaire en raison i) du nombre important de capteurs utilisés et ii) de son application aux données spectrales du spectromètre UV/Visible.

D.4.2. PROFONDEUR DES DONNEES

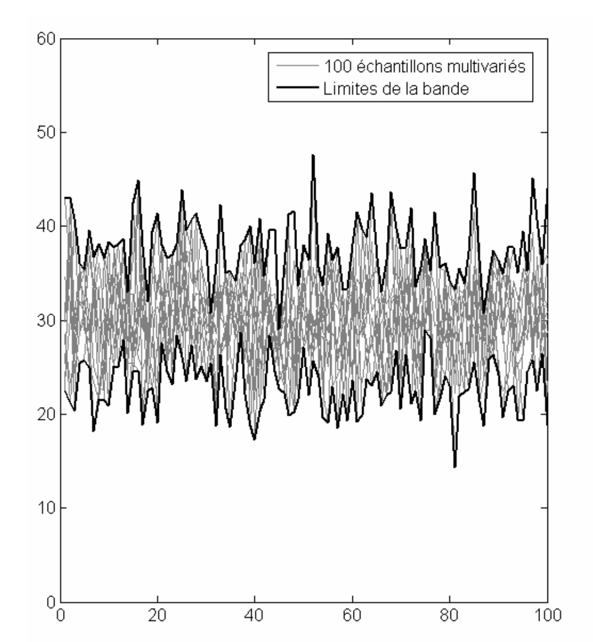
Le concept de profondeur des données est relativement nouveau (Lopez-Pintado et Romo, 2006). Au sein d'un ensemble de *N* échantillons multivariés à *p* dimensions, il s'agit d'identifier les échantillons outliers comme étant ceux qui ne pas sont totalement inclus dans une certaine bande (profondeur des données).

Sur la Figure I-7, le principe de la méthode est illustré sur un cas fictif. A gauche, 100 échantillons à 100 dimensions ont été représentés (en gris). Les limites L_{INF} et L_{SUP} de la bande sont calculées (Equation I-11) puis tracées sur le graphique (en noir).

$$\begin{aligned} L_{INF}(j) &= \min(x_i(j)) \\ L_{SUP}(j) &= \max(x_i(j)) \end{aligned} \qquad \text{Eq. I-11}$$

Avec : - L_{INF} et L_{SUP}, les limites inférieure et supérieure de la bande,
- *j*, l'indice de la dimension variant de *1* à *p*,
- *i*, l'indice de l'échantillon variant de 1 à *N*.

Sur le graphique de droite, les limites inférieure et supérieure de la bande, calculées à partir des 100 échantillons, permettent de définir si un échantillon est outlier ou non. L'échantillon non outlier (en vert) est inclus dans la bande, contrairement au rouge, situé à l'extérieur : c'est un outlier.



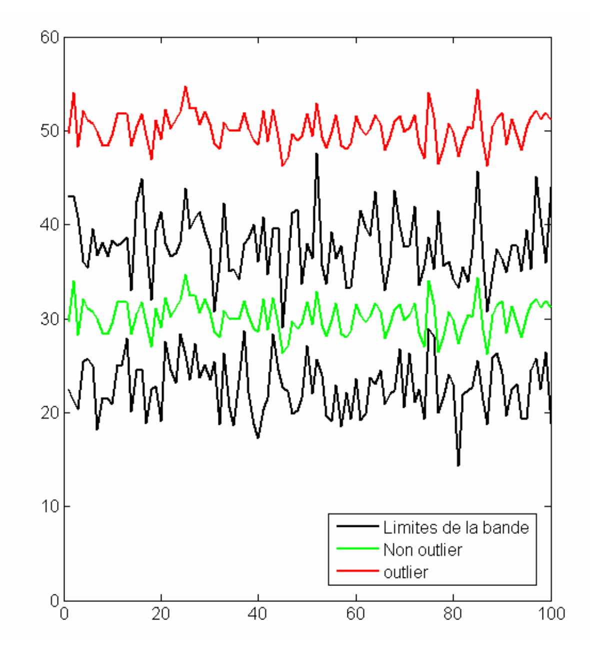


Figure I-7 : Principe général de la profondeur de données

Cette méthode a été adaptée pour identifier des outliers parmi les spectres UV/visible répétés enregistrés pour un même échantillon. Les limites de la bande n'ont cependant pas été utilisées pour définir les outliers, seulement la position relative d'un échantillon x_i par rapport aux autres *N-1* échantillons.

D.4.3. DISTANCE DE COOK

La méthode en trois étapes proposée par Altunkaynak et Ekni (2002) est basée sur la distance de Cook. La philosophie de cette méthode n'est plus basée sur l'identification d'échantillons anormaux (comme pour la distance de Mahalanobis) mais sur la recherche des échantillons pouvant biaiser les coefficients d'un modèle de régression multilinéaire. Nous avons tenté à plusieurs reprises mais sans succès, d'appliquer la méthode proposée avec l'exemple donné dans l'article. Nos calculs, même pour de simples opérations, n'ont pas permis retrouver les résultats intermédiaires et finaux donnés dans l'article qui semble comporter des erreurs dans les valeurs fournies. Malgré nos tentatives, nous n'avons pas obtenu de réponses de la part de l'auteur. La philosophie générale de la méthode a quand même été conservée et la distance de Cook a été remplacée par la distance euclidienne : cette méthode développée en collaboration avec Aubin (2011) est présentée dans la partie méthode.

D.5. METHODES DE REGRESSION

Les fonctions de régression ont été utilisées pour l'étalonnage des capteurs et pour la recherche de corrélations entre les signaux délivrés par les capteurs et les concentrations des indicateurs. Ce paragraphe a pour but de présenter trois méthodes : *(i)* la méthode de Williamson adaptée pour les régressions avec une seule variable explicative *(ii)* les méthodes PLS (Partial Least Squares) pour les cas où le nombre de variables explicatives devient plus grand que le nombre de données disponibles pour le calage et *(iii)* l'extension de la méthode de Williamson avec plusieurs variables explicatives.

D.5.1. CRITERE DE PERFORMANCE DES MODELES DE REGRESSION

Un seul critère a été utilisé pour évaluer la précision des modèles de régression : le *RMSE* (Equation III-12, Root Mean-Square Error), proposé par Dantas Filho *et al.* (2005) :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{m,i} - y_{p,i}\right)^2}{N}} \quad \text{Eq. III-12}$$

Avec : - $y_{m,i}$, la valeur mesurée pour la donnée d'indice i,
- $y_{p,i}$, la valeur prédite pour la donnée d'indice i,
- N, le nombre de données disponibles.

D.5.2. METHODE DE WILLIAMSON

Cette approche permet la prise en compte des incertitudes sur la variable explicative x et sur la grandeur à expliquer y. Le principe général de la méthode (York, 1966 ; Williamson 1968 ; Reed, 1989 et 1992) est de minimiser la somme S des écarts pondérés (Equation I-13) entre les valeurs prévues par la régression (X_i, Y_i) et les N données (x_i, y_i) servant au calage.

$$S = \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{1}{u^2(x_i)}\cdot(X_i - x_i)^2 + \frac{1}{u^2(y_i)}\cdot(Y_i - y_i)^2\right] \quad \text{Eq. I-13}$$

Avec : - $u(x_i)$, l'incertitude type associée à la grandeur x_i.
- $u(y_i)$, l'incertitude type associée à la grandeur y_i.

La minimisation de cet écart est possible analytiquement pour des relations linéaires (P1). Mais les méthodes de Monte Carlo associées aux algorithmes de minimisation ont rendu possible cette minimisation pour le cas de polynômes de degré 2 (P2) et 3 (P3) (Bertrand-Krajewski, 2008).

Cette méthode a l'avantage de prendre en compte les incertitudes sur les deux grandeurs et d'être moins sensible aux données fortement incertaines que la méthode des moindres carrés ordinaires.

D.5.3. LES REGRESSIONS PLS (PARTIAL LEAST SQUARES)

D.5.3.A. PRINCIPE GENERAL DES METHODES PLS

Cette méthode, appelée PLS pour « Partial Least Squares », est l'outil le plus couramment utilisé pour établir des corrélations entre un grand nombre de variables explicatives et une (PLS1) ou plusieurs (PLS2) grandeurs à expliquer. La PLS1 a été utilisée dans le cadre de cette thèse pour établir et choisir la meilleure relation (Equation I-14) entre les spectres UV-visibles ***X*** (N, n_X)) fournis par les spectromètres et les concentrations ***y*** (N, *1*).

$$y = k + \sum_{i=1}^{N_{VI}} b_i \cdot X_i + \varepsilon \quad \text{Eq. I-14}$$

Avec : - X_i, spectre réduit à N_{VI} longueurs d'onde ($N_{VI} < n_X$),
- ε, écart résiduel pour l'estimation de y.

Lorsque le nombre de variables explicatives (absorbance à des longueurs d'onde données) est plus grand que le nombre de données disponibles pour le calage du modèle, les régressions multilinéaires classiques ne peuvent plus être appliquées.

L'avantage principal de la régression PLS est de fournir une relation entre ***y*** et ***X*** (Equation I-15), en décrivant leur structure commune par la recherche de composantes (appelées vecteurs latents) communes aux structures de ***y*** et ***X*** tout en maximisant la covariance entre ***y*** et ***X***.

$$y = X \cdot b + f \quad \text{Eq. I-15}$$

Avec : - ***b***, le vecteur contenant les coefficients de la régression PLS,

- $\boldsymbol{f}$ (N, 1), le vecteur des résidus entre les prédictions de $\boldsymbol{y}$ et les valeurs réelles.

Les méthodes PLS, décrites dans de nombreux travaux (Torres, 2008 ; Dos Santos Climaco Pinto, 2009 ; Bertrand, 2005 ; Abdi, 2003), permettent de travailler avec des jeux de données contenant plus de variables explicatives que d'échantillons pour le calage.

L'étape clé de cette méthode consiste à réduire la matrice $\boldsymbol{X}$ (N, n_X) à une matrice $\boldsymbol{T}$ (N, n_T), où les n_T colonnes de $\boldsymbol{T}$ ($n_T < n_X$) sont des combinaisons linéaires des colonnes de $\boldsymbol{X}$, selon l'Equation I-16.

$$T = X \cdot W \qquad \text{Eq. I-16}$$

Avec : - $\boldsymbol{W}$ (n_X, n_T), la matrice des poids. Elle contient les coefficients des combinaisons linéaires.

Les colonnes de la matrice $\boldsymbol{T}$ sont appelées vecteurs latents ($n_T = N_{VL}$). Lorsque n_T est égal au rang de la matrice $\boldsymbol{X}$, $\boldsymbol{T}$ fournit une décomposition exacte de $\boldsymbol{X}$.

Ainsi, il est possible d'écrire $\boldsymbol{y}$ et $\boldsymbol{X}$ suivant les Equations I-17 a et b.

$$X = T \cdot P + R \qquad \text{Eq. I-17a}$$
$$y = T \cdot q + f \qquad \text{Eq. I-17b}$$

Avec : - $\boldsymbol{R}$ (N, n_X), la matrice des résidus associée à la prédiction de $\boldsymbol{X}$,
- $\boldsymbol{f}$ (N, 1), le vecteur des résidus associé à la prédiction de $\boldsymbol{y}$.

Le calcul des composantes de la matrice $\boldsymbol{P}$ (n_T, n_X) et du vecteur $\boldsymbol{q}$ (1, n_T) est détaillé ci-après.

Cette décomposition simultanée de $\boldsymbol{X}$ et $\boldsymbol{y}$ est itérative (Figure I-8). A l'étape k, la décomposition s'écrit (Equations I-18 a et b) :

$$X = t_1 \cdot p_1 + t_2 \cdot p_2 + \ldots + t_k \cdot p_k + R_k \qquad \text{Eq. I-18a}$$
$$y = t_1 \cdot q_1 + t_2 \cdot q_2 + \ldots + t_k \cdot q_k + f_k \qquad \text{Eq. I-18b}$$

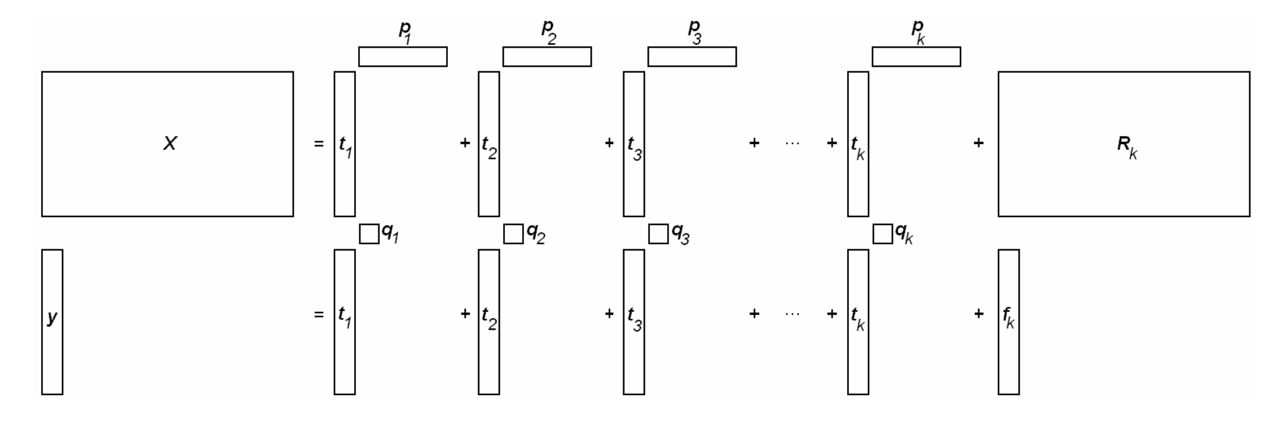


Figure I-8 : Illustration de la décomposition simultanée et itérative de la méthode PLS

A l'étape $k+1$, le vecteur latent $\boldsymbol{t_{k+1}}$, le vecteur $\boldsymbol{p_{k+1}}$ et le nombre q_{k+1} sont calculés à partir des résidus $\boldsymbol{R_k}$ et $\boldsymbol{f_k}$ de l'étape précédente, selon l'Equation I-19 :

$$t_{k+1} = R_k \cdot w_{k+1} \qquad \text{Eq. I-19}$$

Le calcul de $\boldsymbol{w_{k+1}}$ peut être actuellement réalisé par deux algorithmes : NIPALS, dont un code Matlab est disponible sur (Abdi, 2010) ou SIMPLS, utilisé dans la fonction Matlab nommée plsregress.

Le calcul de q_{k+1} est effectué par une simple régression linéaire entre $\boldsymbol{f_k}$ et $\boldsymbol{t_{k+1}}$. De la même manière, n_X régressions linéaires sont effectuées entre chacune des colonnes de $\boldsymbol{R_k}$ et $\boldsymbol{t_{k+1}}$, permettant de calculer $\boldsymbol{R_{k+1}}$ et $\boldsymbol{p_{k+1}}$.

L'estimation de Y par le modèle s'écrit alors selon l'Equation I-20 :

$$y = X \cdot \left[W \cdot (P \cdot W)^{-1} \cdot q\right] + f \qquad \text{Eq. I-20}$$

La Figure I-9 illustre le principe global de la régression PLS.

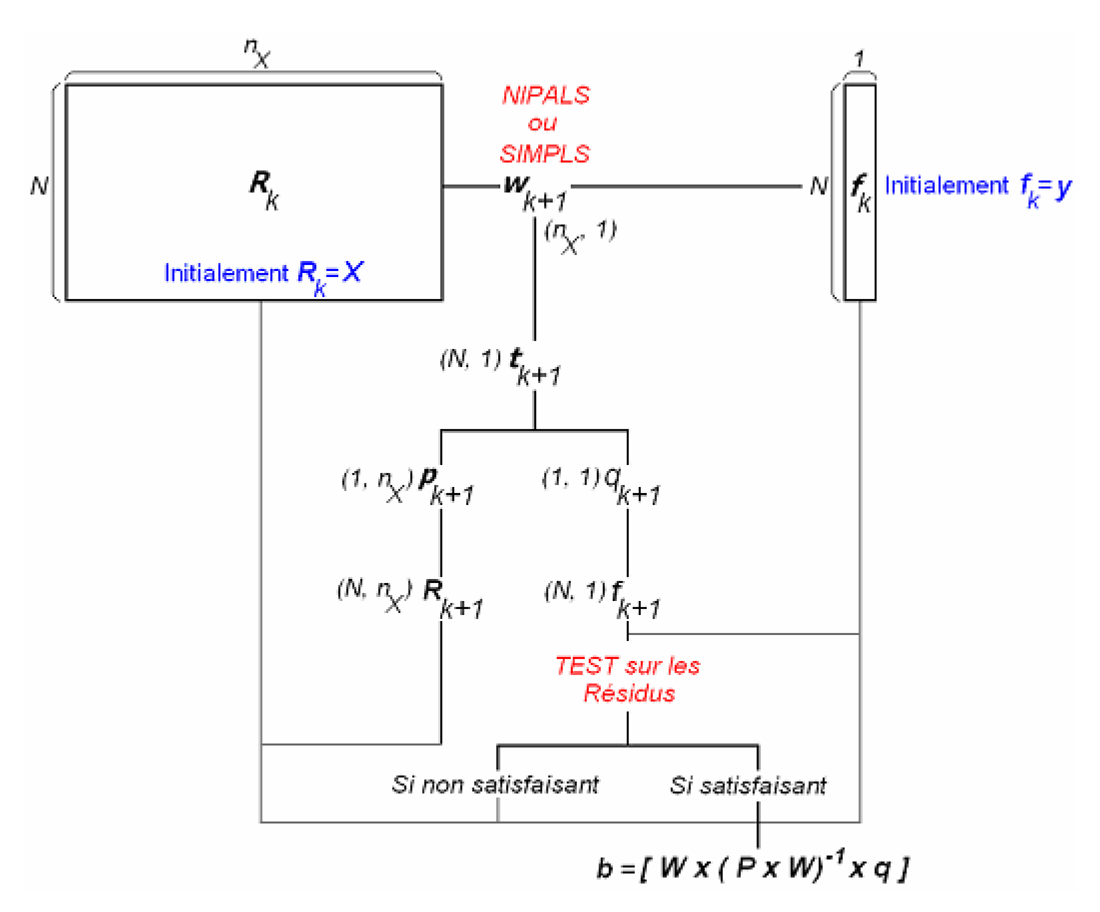


Figure I-9 : Principe global de la méthode PLS

Cette procédure itérative s'arrête quand l'écart quadratique moyen entre les valeurs prédites et les valeurs réelles de $\boldsymbol{y}$ est jugé satisfaisant. Ce critère d'arrêt, basé sur une précision acceptable de la prédiction, peut donner lieu à la création de nombreux modèles (en termes de nombre de variables prédictives et de vecteurs latents choisis) plus ou moins performants en prédiction. L'optimisation entre la robustesse et la précision du modèle sera traitée dans le paragraphe B.2.2.c du chapitre consacré à la mesure des concentrations caractéristiques.

D.5.3.B. UTILISATION DES PLS POUR L'ETALONNAGE DES SPECTROMETRES (TORRES, 2008)

Afin d'établir des corrélations entre les spectres fournis par le s::pectrolyser et les concentrations, les méthodes PLS sont utilisées au sein du programme OPP (Torres, 2008). Le schéma général de ce programme comprend cinq étapes (Figure I-10) :

1. Répartition des données initiales en deux sous jeux : un pour l'étalonnage $\boldsymbol{X_E}$ (N_E, n_X) et $\boldsymbol{y_E}$ (1, N_E) et un pour la vérification ($\boldsymbol{X_V}$ (N_V, n_X) et $\boldsymbol{y_V}$ (1, N_V)). Les matrices $\boldsymbol{X}$ contiennent les données spectrales et le vecteur $\boldsymbol{y}$ contient les concentrations.

2. Les colonnes de la matrice $\boldsymbol{X_E}$ sont triées par coefficients de corrélation r^2 avec le vecteur $\boldsymbol{y_E}$ décroissants. La matrice triée est nommée $\boldsymbol{X_{E_TRI}}$.

3. Calcul des coefficients des modèles PLS et évaluation des erreurs de prédiction *PRESS* (PRediction Error Sum of Squares), selon la méthode de validation croisée (Aji *et al.*, 2003) pour chaque couple de longueur d'onde (i) et de vecteur latent (j) possible. Les régressions PLS sont appliquées sur le jeu d'étalonnage, sur lequel la matrice $\boldsymbol{X_{E_TRI}}$ est réduite aux i premières longueurs d'onde $\boldsymbol{X_{E_TRI_RED}}$ et en enlevant une ligne (un échantillon) à chaque fois (Figure III-21).

4. Parmi l'ensemble des modèles déterminés, le meilleur (i_S, j_S) est retenu : celui qui offre le PRESS minimum.

5. Une fois le meilleur modèle sélectionné, une dernière régression PLS est effectuée cette fois-ci en prenant l'ensemble de N_E données disponibles du jeu d'étalonnage. Afin de caractériser les performances de ce modèle, les valeurs *PRESS* et *RMSE* sont calculées pour le jeu d'étalonnage et le jeu de vérification (Figure III-22). La valeur du RMSE pour le jeu d'étalonnage permet de trouver le modèle le calage le plus performant pour ces échantillons, le RMSE sur le jeu de validation permet d'évaluer la qualité prédictive du modèle sur d'autres échantillons. L'analyse de ces deux valeurs permet d'identifier les modèles à la fois précis et robustes.

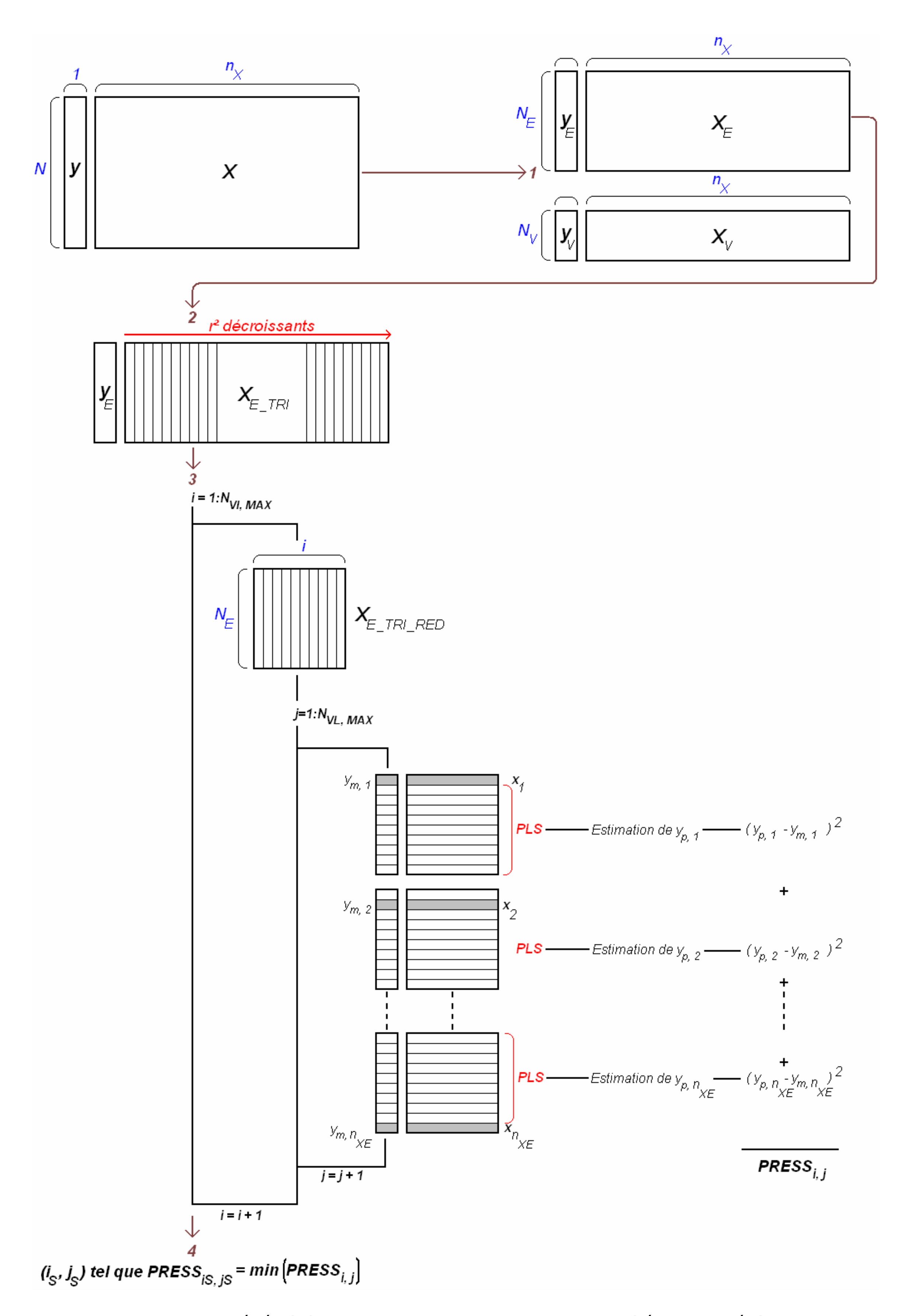


Figure I-10 : Principe général du programme OPP (Torres, 2008) (schéma inspiré de Dos Santos Climaco Pinto, 2009)

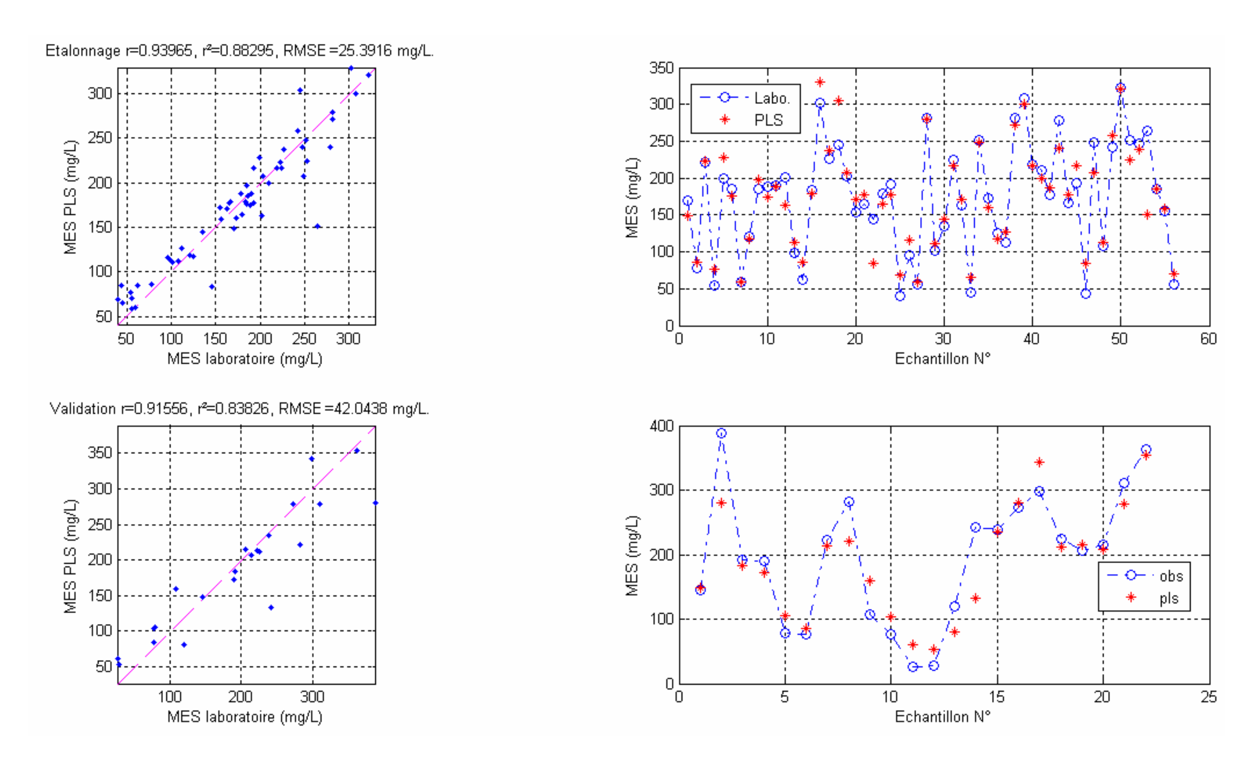


Figure I-11 : Calculs des RMSE d'étalonnage et de vérification pour un ensemble d'échantillons (inspiré de Torres (2008))

En guise d'illustration, la Figure I-11 présente les performances du modèle PLS (1,1) calculé pour la prédiction des MES par temps sec. Les deux graphiques situés sur la première ligne concernent le jeu d'étalonnage. A gauche, la comparaison entre les MES estimées par le modèle PLS (en ordonnées) et les MES déterminées par les analyses en laboratoire (en abscisses) est représentée. Si le modèle était parfait, l'ensemble des points serait aligné sur la première bissectrice (pointillés bleus). A droite, les mêmes données sont présentées différemment : pour chaque échantillon (en abscisses), les concentrations obtenues par les méthodes analytiques (en bleu) et prévues par le modèle PLS (en rouge) sont représentées. La seconde ligne est dédiée au jeu de vérification.

SITES, MATERIELS ET METHODES

Cette partie présente les différents sites, matériels et méthodes utilisés dans ces travaux pour répondre à l'objectif principal de cette thèse : fiabiliser la mesure en continu des flux polluants en tenant compte des mesurages quantitatifs (débits) et qualitatifs (concentrations caractéristiques de la charge polluante). Les sites suivants ont été utilisés :

- les sites du LMFA et de Chassieu ont permis de tester la méthode de vérification des débitmètres par injection ponctuelle de rhodamine WT et, pour le second, de base pour une réflexion sur les conséquences des mesures séparées des hauteurs et vitesses pour le calcul d'un débit,
- les collecteurs du Grand Lyon et du syndicat Grand Projet, où ont eu lieu les premières applications de cette même méthode, sont ensuite présentés,
- la station d'épuration de Fontaine-sur-Saône pour la collecte d'échantillons et l'alimentation en eau du pilote,
- le pilote expérimental (présenté dans le paragraphe B.2), situé en laboratoire, pour les tests de fiabilité des méthodes proposées.

Les matériels nécessaires pour le mesurage du débit par injection de traceur et ceux utilisés pour la création du pilote sont ensuite détaillés : fluorimètre, châssis et cartes d'acquisition et de contrôle, capteurs testés dans ces travaux, etc.

Finalement, l'ensemble des méthodes qui ont fait l'objet de nouveaux développements voire les nouvelles méthodes utilisées pour ces travaux sont présentées, détaillées et dans la plupart des cas illustrées pour faciliter la compréhension du lecteur : injection de traceur dans un écoulement, étalonnage des sondes, campagnes d'échantillonnage et analyses en laboratoire pour le calage des modèles de régression, filtrage des données acquises à court pas de temps, etc.

A. SITES

A.1. BANC HYDRAULIQUE AU LMFA

Le premier test de traçage à la Rhodamine WT a été effectué sur de l'eau potable, au sein du hall d'essai du Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique de l'INSA Lyon. Le canal (Photo II-1), d'une longueur de 9 m, d'une largeur de 0.25 m et à pente réglable, fonctionne en boucle fermée grâce à une conduite en charge munie d'un débitmètre électromagnétique (Krohne, Sonde : Aquaflux F/6 - Transmetteur : IFC 010D) et d'une vanne permettant de stabiliser les conditions d'écoulement.



Photo II-1 : Banc hydraulique au LMFA (M. Lepot)

A.2. CHASSIEU

Ce site est constitué de deux bassins (un de retenue-décantation et un d'infiltration) disposés en série à l'exutoire d'un réseau séparatif eaux pluviales collectant les eaux d'un bassin versant industriel de 185 ha. Deux points de mesure de débit ont été installés : un à l'entrée du bassin de rétention (A.2.1) et un second entre les deux bassins (A.2.2). Ce site a servi à la réalisation de traçages comparatifs au sel et à la Rhodamine WT.

A.2.1. A L'ENTREE DU BASSIN DE DECANTATION (CHASSIEU 2)

A l'amont du bassin de décantation, les eaux sont acheminées par une conduite circulaire en béton de 1.6 m de diamètre avec une pente forte (0.01 m/m). Pour assurer une hauteur d'eau suffisante dans la conduite en temps sec (alimentation du bungalow de mesures qualitatives, voir Bertrand-Krajewski *et al.*, 2007), un rétrécissement a été construit à 2 m de l'arrivée dans le bassin (Figure II-1 et Photo II-2).

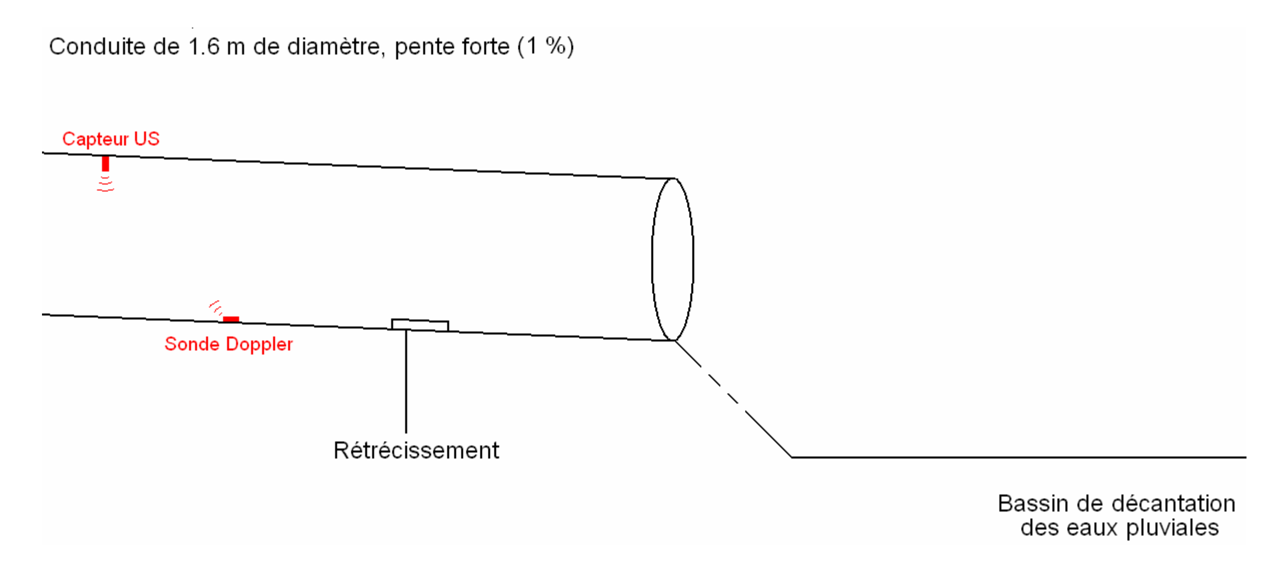


Figure II-1 : Schéma de principe du point de mesure de débit à Chassieu 2

De l'aval vers l'amont (à la date du 06/03/2009), l'équipement et les ouvrages en place sur ce point de mesures sont listés dans le Tableau II-1. Les marques et modèles, angles de tir et d'ouverture (Figure I-1) et dimensions des appareils sont fournis.

Nom	Position (en m, depuis la chute : sortie de la conduite)	Marque, Modèle	Angle de tir / Angle d'ouverture (en °)	Dimensions des sondes (mm) Longueur x Largeur x Hauteur
Chute	0	-	-	-
Venturi	[-3.4 ; -4.6]	-	-	-
Hauteur US	-10.6	Milltronics, Transducteur XRS-5	90° / 10°	89 (Diamètre) 127 (Hauteur)
Hauteur Piézométrique	- 11.7	Nivus, NivuBar	-	40 (Diamètre) 128 (Hauteur)
Vitesse OCM pro	-12.9	Nivus, OCM Pro	45° / 6°	282 x 29.5 x 40
Vitesse Flo Pro	-14.4	Platon, Flo Pro	NC / NC	225 x 50 x 16

Tableau II-1 : Liste des singularités sur le point de mesure de débit à Chassieu 2

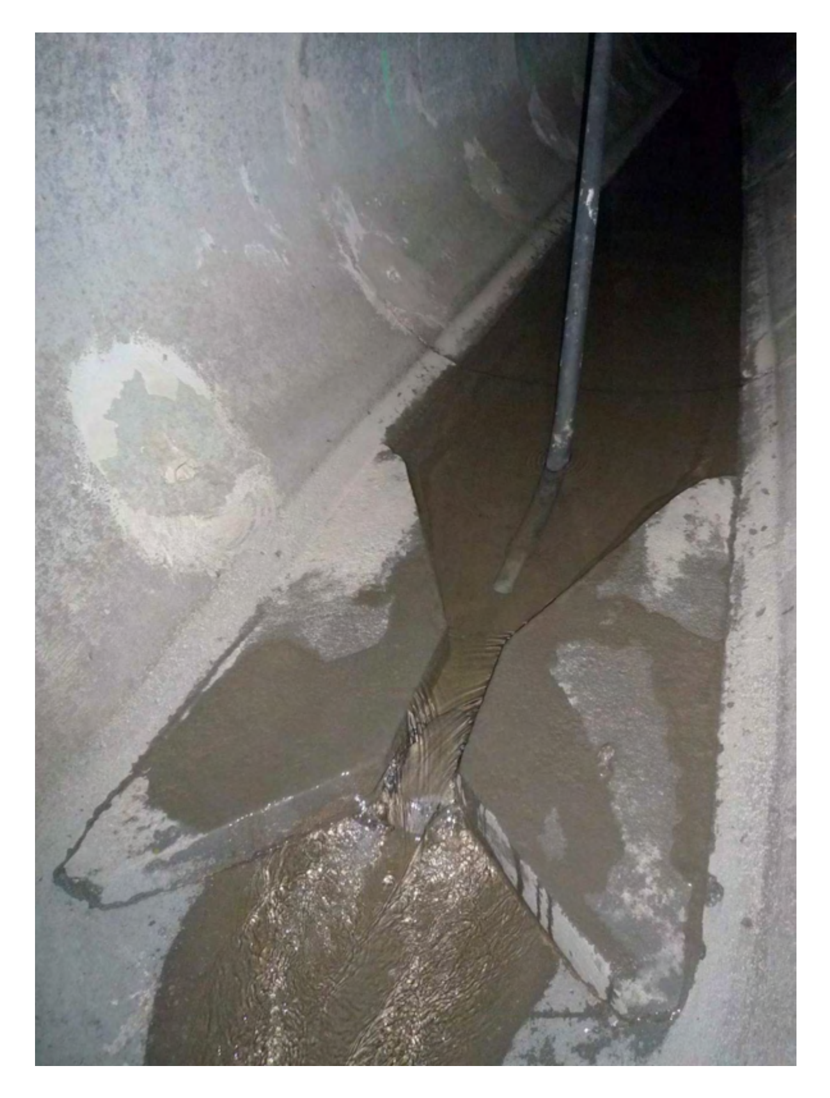


Photo II-2 : Rétrécissement de Chassieu 2 (M. Lepot)

A.2.2. A L'ENTREE DU BASSIN D'INFILTRATION (CHASSIEU 3)

Entre les deux bassins qui composent le site de Chassieu, les eaux pluviales transitent par une conduite circulaire en béton (diamètre : 0.6 m, pente faible : 0.002 m/m). La mesure de débit est faite au moyen d'une sonde Platon FloPro, placée à 0.2 m de la chute et mesurant à la fois la hauteur par un capteur piézométrique et la vitesse par effet Doppler (Figure II-2 et Photo II-3).

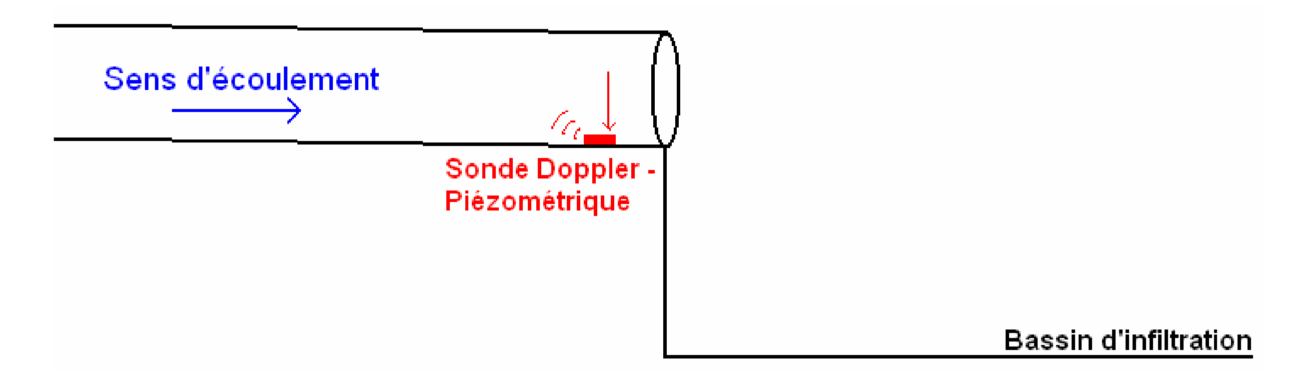


Figure II-2 : Schéma du point de mesurage des débits à Chassieu 3

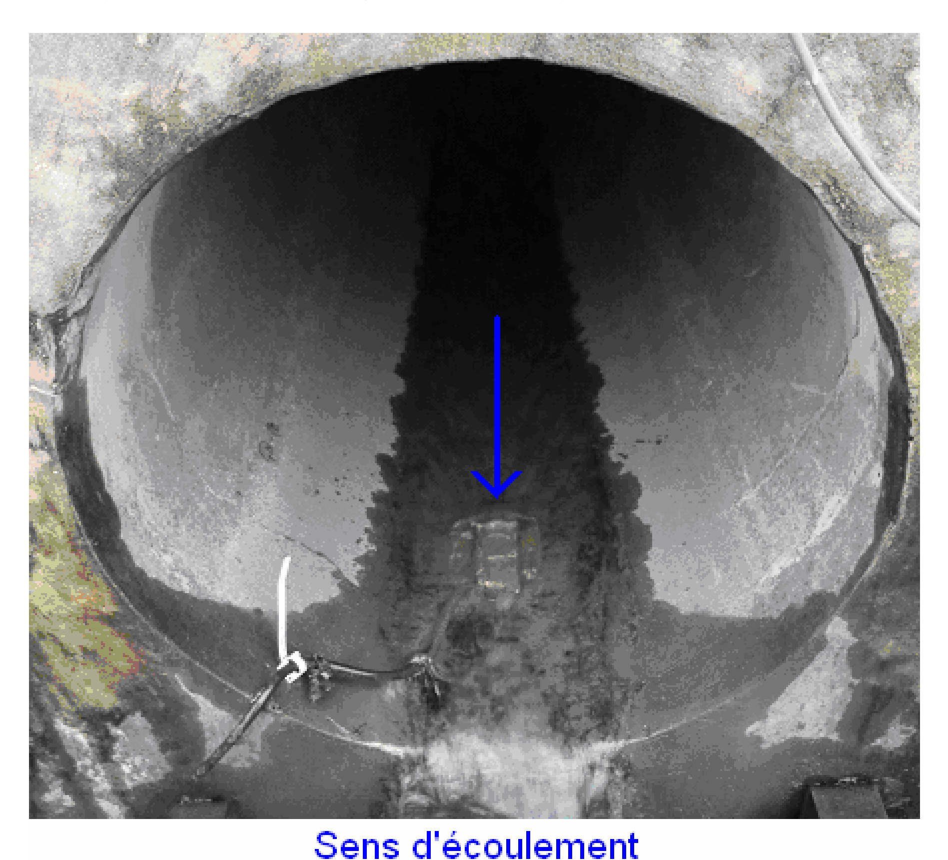


Photo II-3 : Photo du point de mesure de Chassieu 3 (M. Lepot)

Les deux points de mesures de Chassieu (entrée et sortie du bassin de rétention) ont été utilisés pour une réflexion sur la nécessité de contrôler *in situ* le bon fonctionnement des débitmètres : présence de courbes de remous, voire d'un ressaut hydraulique, au voisinage des sections de mesure des hauteurs et des vitesses. Ces conditions sont *a priori* (voir la partie « Conclusion ») à l'origine de biais dans les mesurages des débits.

A.3. COLLECTEURS DU GRAND LYON ET DU SYNDICAT GRAND PROJET

Ces sites ont été utilisés pour les premiers essais grandeur nature de la méthode de traçage à la rhodamine WT.

A.3.1. COLLECTEUR DU GRAND LYON

Un des collecteurs principaux du réseau d'assainissement du Grand Lyon est situé le long de la rive droite de la Saône (Figure II-3). Le long de cette conduite (collecteur unitaire à double banquettes, Figure II-4), différents sites de mesure de débit sont installés : au niveau du Quai Arloing (amont) et du quai des Etroits (aval).

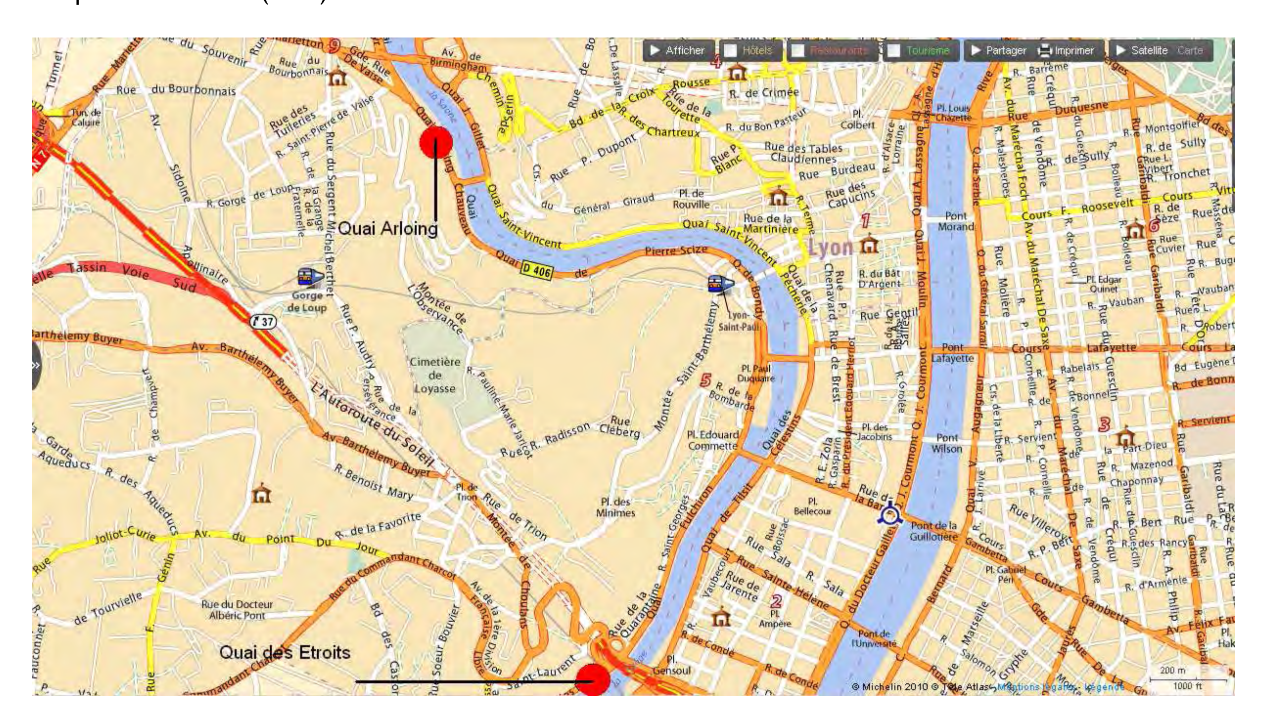


Figure II-3 : Localisation des points de mesure (cercles rouges) testés pour le Grand Lyon

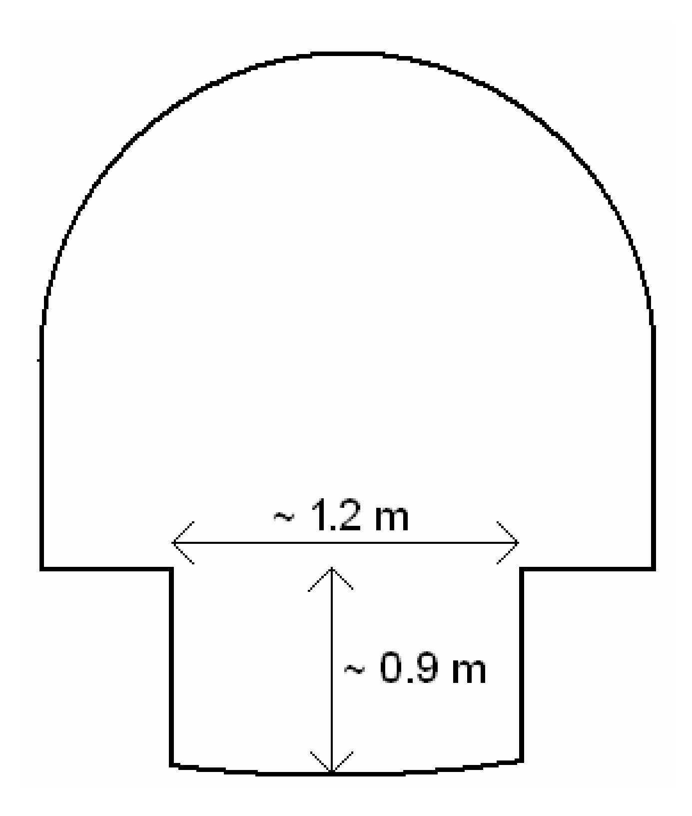


Figure II-4 : Section type étudiée sur les sites des quai Arloing et quai des Etroits

Le service métrologie du Grand Lyon a identifié des résultats incohérents entre les débits mesurés dans ces deux sections. Les volumes journaliers, déterminés à partir des données fournies par les débitmètres, sont sensiblement égaux entre les deux points de mesure. La modélisation du réseau, sous Canoé ©, montre que les volumes qui devraient être mesurés au site aval (Quai des Etroits) sont supérieurs de 20 % à ceux mesurés au site amont (Quai Arloing). Une inspection minutieuse du linéaire entre les deux sites métrologiques par les équipes du Gand Lyon n'a pas permis de trouver une fuite structurelle permettant d'expliquer cette différence entre les volumes mesurés à l'aval et les volumes théoriques issus de la modélisation.

En plus de l'intérêt pour l'exploitant (mise en conformité des valeurs par rapport aux obligations réglementaires de l'autosurveillance), ce site a permis de tester les traçages sur un grand collecteur pour des débits avoisinant les 550 L/s.

A.3.2. SYNDICAT GRAND PROJET

Un autre essai de traçage a eu lieu sur le réseau d'assainissement du Syndicat Intercommunal d'Assainissement Grand Projet (regroupement de trois communes de l'Est Lyonnais : Genas, Saint Bonnet de Mure et Saint Laurent de Mure). L'exploitant a installé des sondes autonomes Ijinus M011501A de mesure de hauteur d'eau sur les points caractéristiques du réseau. Plusieurs points de transit ont été vérifiés par traçages au sel ou à la Rhodamine, mais les résultats étant similaires sur l'ensemble des sites, seul un point est présenté dans ce rapport : le point caractéristique N°6, situé sur une conduite circulaire unitaire de 500 mm de diamètre (Photo II-4) entre Saint Bonnet de Mure et la branche principale du réseau.



Photo II-4 : Section de mesure lors des traçages sur le Syndicat Grand Projet (J. de Bénédittis)

A.4. STATION D'EPURATION DE FONTAINES SUR SAONE

Les eaux usées utilisées pour alimenter le pilote (présenté au paragraphe B.2) et réaliser les campagnes d'échantillonnage ont été prélevées en sortie des prétraitements de la station d'épuration de Fontaine-sur-Saône. Cette station a une capacité de 30 000 EH et est alimentée par un réseau unitaire. Tous les prélèvements d'eau ont été effectués à la sortie des modules de dégrillage et de dessablage-dégraissage.

Ce site a été choisi pour des raisons pragmatiques : la facilité d'accès pour prélever de grandes quantités d'eaux (jusqu'à 500 L deux fois par semaine), la constance supposée des matrices d'eaux usées (effet de moyenne sur les 30 000 habitants raccordés à cette station d'épuration) et l'intérêt de l'exploitant et plus généralement du Grand Lyon pour les résultats attendus à la fin de ces travaux de recherche.

B. MATERIELS

B.1. DEBITMETRIE PAR TRAÇAGE

Les traçages à la Rhodamine WT ont été effectués avec les éléments suivants : un fluorimètre Turner Designs SCUFA, un capteur de hauteur d'eau à ultrasons Mobrey MSP422, une centrale d'acquisition Allborn Allmeno V2290-5, un PC, des solutions de Rhodamine WT et des dispositifs d'injection (pipettes automatiques de laboratoire) choisis pour l'injection précise de faibles volumes de Rhodamine WT. L'appareil de mesure de hauteur d'eau et la centrale d'acquisition permettent de vérifier la stabilité du débit durant les expérimentations.

B.2. BANC EXPERIMENTAL

Ce banc a pour objectif principal de tester différents dispositifs métrologiques (capteurs et associations de capteurs) sur des pollutogrammes ou flux connus, en conditions contrôlées en laboratoire (variations des matrices d'eaux usées et pluviales). Cet objectif ne peut être atteint *in situ* : les flux ne sont pas contrôlés mais imposés par l'activité humaine et les évènements pluvieux.

Le banc sert également de test pour la rénovation en 2012-2013 des stations de l'OTHU (http://www.graie.org/othu/) : nouvelle stratégie d'acquisition, de communication et mise en place de méthodes spécifiques.

Afin de répondre à ces deux objectifs, un prototype a été assemblé en respectant les trois contraintes suivantes : utilisable en laboratoire, le plus automatisé possible afin d'être facilement transposable à des réseaux réels et possibilité de faire varier les hydrogrammes (débits variables) et les pollutogrammes.

Le banc, dont une vue d'ensemble est donnée par la Photo II-5 et un schéma de principe par la Figure II-5 est constitué d'une boucle fermée où l'eau est mise en mouvement par une pompe centrifuge (Pompes AB, CM MAG-P15 PP) commandée par un variateur de fréquence (Bonfiglioli Vectron, Synthesis). La boucle est constituée successivement d'une cuve de 650 L munie d'un agitateur (Milton Roy, Helisem VRP) pour assurer des concentrations caractéristiques homogènes dans ce volume, de conduites souples de diamètres 1''1/4 et 2'' et d'un bac à surface libre identique à ceux utilisés sur les sites de l'OTHU.



Photo II-5 : Vue générale du banc expérimental (M. Lepot)

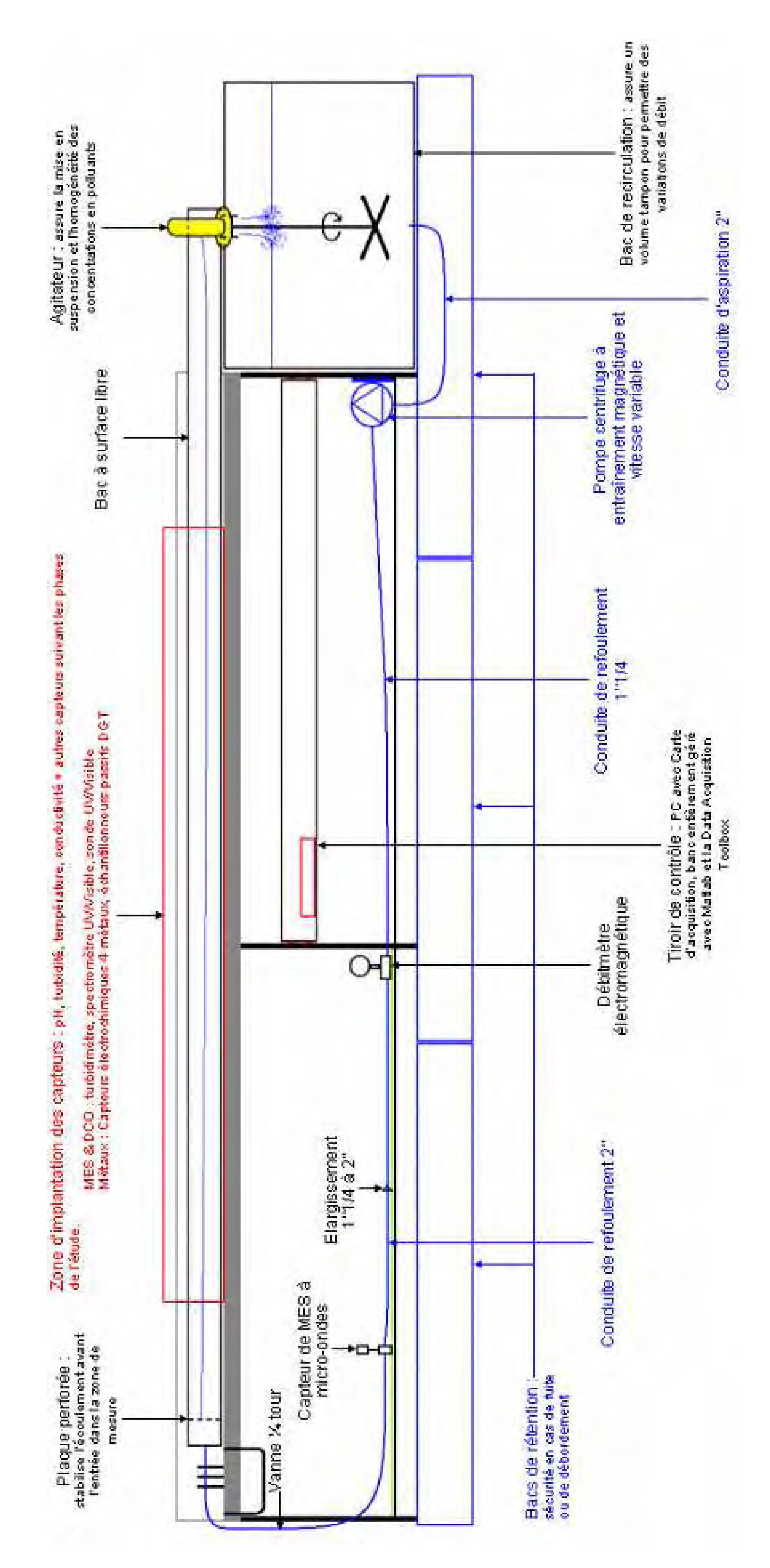


Figure II-5 : Schéma de principe du banc expérimental

B.2.1. COMPOSITION ET PILOTAGE DU BANC

Les intensités 4-20 mA (données brutes) délivrées par les capteurs dotés de sorties analogiques sont enregistrées par une carte d'acquisition National Instruments NI DAQ 9203. Le variateur de fréquence est piloté en tension (0-10 V) via une carte National Instruments NI DAQ 9263. Ces deux cartes ont été mises en place sur un châssis National Instruments NI cDAQ 9178 relié à un PC de bureau via un port USB.

L'acquisition et la génération de signaux ont été entièrement gérées grâce à la Data Acquisition Toolbox de Matlab, dans sa version 2010 b (première version compatible pour les modèles de cartes et du châssis utilisés).

Afin d'éviter les perturbations électromagnétiques entre les circuits électriques de puissance, d'acquisition et de contrôle, les câbles d'alimentation (220 V) et les câbles de transfert d'information (4-20 mA ou 0-10V) ont été mis en place dans des goulottes séparées. De plus, les câbles de très basse tension sont des câbles gainés (Lapp, Hiflex cy) afin de limiter la création de courant électrique induit par les champs électromagnétiques extérieurs.

B.2.2. CAPTEURS UTILISES

B.2.2.A. TURBIDIMETRES

Deux turbidimètres (Photo II-6) ont été utilisés sur le banc : le CUS31 de Endress-Hauser et l'Optisens AOS 2000 de Krohne, relié au transmetteur Optisens MAC 080.

Ces deux turbidimètres fonctionnant dans l'infra-rouge (880 nm) sont dotés d'une sortie analogique 4-20 mA.





Photos II-6 : A gauche, le turbidimètre Krohne et à droite, le turbidimètre Endress-Hauser (M. Lepot)

Ces deux turbidimètres ont été choisis pour comparer les deux méthodes de mesure de turbidité les plus couramment utilisées (la mesure par transmission – Krohne et la mesure en néphélométrie – Endress-Hauser).

B.2.2.B. TURBIDIMETRE A DOUBLE LONGUEUR D'ONDE

Cette sonde EFS UV-Probe 254+ (Photo II-7) est un turbidimètre en transmission muni de deux longueurs d'onde : une dans l'UV à 254 nm et une autre dans le visible à 560 nm. La longueur des chemins optiques est de 5 mm. La Figure II-6 détaille la conception de cette sonde.

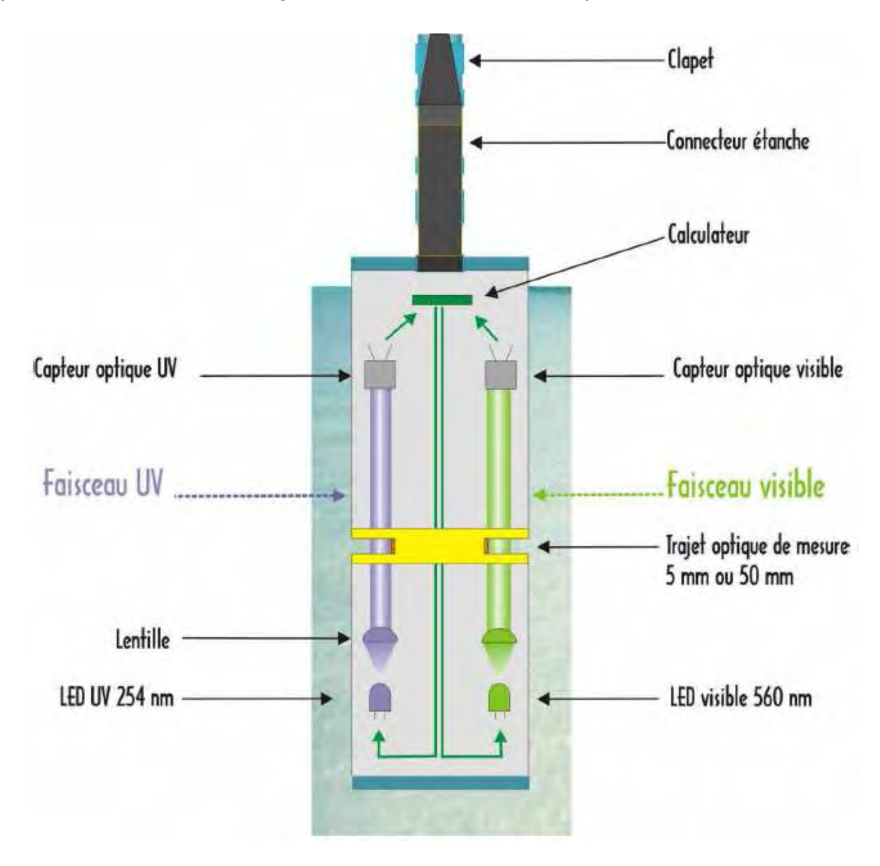


Figure II-6 : Schéma de la sonde EFS (EFS, 2010)

Ce modèle n'a jamais été testé en réseau d'assainissement : la version dont nous disposons est le premier modèle sorti d'usine. L'intérêt principal de cette sonde est l'utilisation de deux longueurs d'ondes (UV et visible) contrairement aux turbidimètres (une seule longueur d'onde dans l'infra-rouge). Compte tenu des résultats issus de l'étude bibliographique (Tableau I-10b), cette sonde UV/visible pourrait hypothétiquement améliorer la prédiction de la DCO. Sa conception la place entre les turbidimètres classiques et le spectromètre UV/Visible.



Photo II-7 : Sonde UV-Probe 254 + (M. Lepot)

La sonde est reliée à un ensemble transmetteur EFS E8490 et possède un module de nettoyage EFS E8492. Le module de nettoyage peut être soit un compresseur d'air comprimé EFS E8492-P soit une électrovanne reliée à un circuit d'air comprimé extérieur EFS E8492-E. Le transmetteur est muni de deux sorties analogiques (4-20 mA), soit une par longueur d'onde.

Avec l'ensemble de ces trois turbidimètres, l'ensemble des longueurs d'ondes utilisées dans la bibliographie est représenté dans cette étude : ultra-violet, visible et infra-rouge.

B.2.2.C. SPECTROMETRE UV/VISIBLE

Le spectromètre UV/Visible utilisé est le spectro::lyser (Photo II-8) de la société s::can, muni d'un chemin optique de 2 mm. Cette sonde et son transmetteur (nommé con::stat) permettent d'enregistrer des spectres d'absorbance optique entre 200 et 750 nm, avec une résolution de 2.5 nm. Cet ensemble de mesure, de par son logiciel dédié et l'absence de sortie analogique, est totalement indépendant du reste de l'installation.

La prédiction des MES et de la DCO par ce capteur semble être assez performante (Tableaux I-11a et b) et nécessite l'utilisation de méthodes mathématiques différentes des turbidimètres.



Photo II-8 : s::pectrolyser (photos issues de www.s-can.at)

B.2.2.D. CAPTEUR A MICRO-ONDES

Le capteur Metso Automation Kajaani TS (Photo II-9) est principalement utilisé pour la gestion de process dans les industries papetières et parfois sur les circuits de boues des stations d'épuration. Les concentrations en matières solides sont estimées à partir du temps de transit de micro-ondes entre deux cellules. En effet, la célérité de ces ondes (corrélée à la constante diélectrique du milieu traversé) est plus lente dans l'eau que dans les solides. Ainsi le temps de transit entre les deux cellules fixes est un indicateur de la constante diélectrique moyenne le long du trajet et donc de la teneur en matière en suspension. La Figure II-7 présente la sonde qui doit être installée sur une conduite en charge.

A ce jour, une seule étude présente des résultats avec ce capteur pour des eaux usées (Poutiainen *et al.*, 2009). La technologie utilisée (non optique), le positionnement de la sonde (sur une conduite en charge) et les facilités d'entretien (pas de cellule optique à nettoyer) constituent les trois raisons principales à l'origine du test de ce capteur.



Photo II-9 : Sonde Kajaani TS installée sur le banc expérimental (M. Lepot)

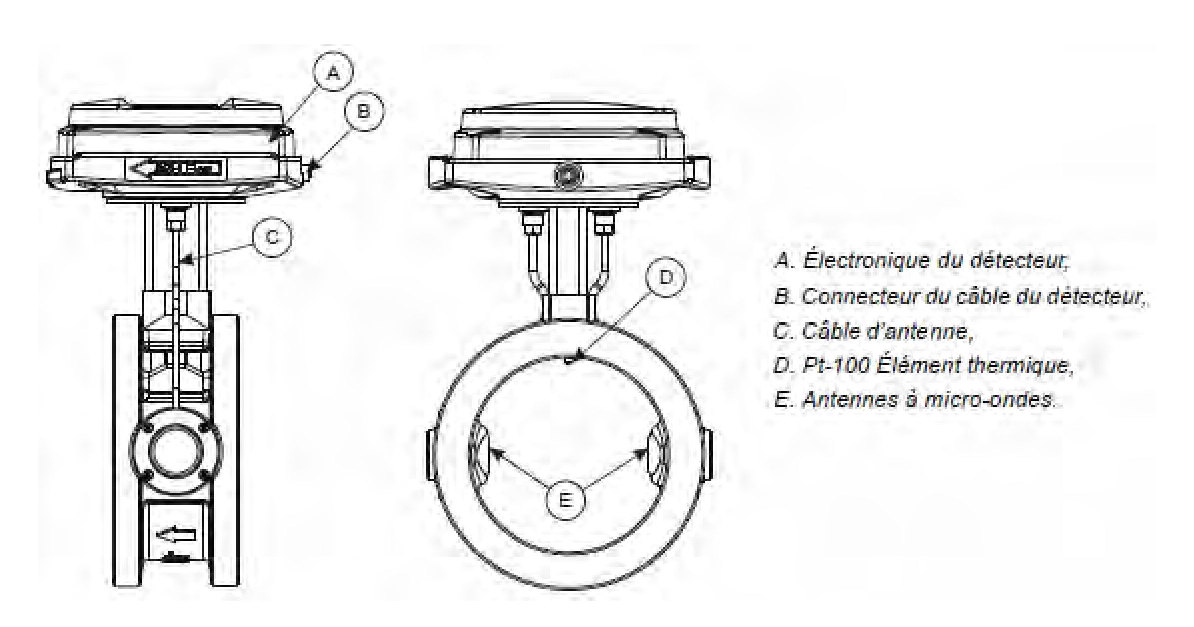


Figure II-7 : Schéma du Kajaani TS (Metso Automation, 2010)

Le transmetteur ne dispose pas de sortie analogique clé en main : un montage de résistance sur une alimentation extérieure a été effectué pour les besoins de cette thèse.

B.2.2.E. AUTRES CAPTEURS

Sur ce banc, d'autres capteurs plus classiques ont été installés : deux pH-mètres (Yokogawa, pH/ORP FU20 et s::can, pH::lyser) et deux conductimètres (Yokogawa, ISC40 et s::can, condu::lyser). Les sondes s::can sont reliées au transmetteur du même fabricant, les autres à la carte d'acquisition.

Un débitmètre électromagnétique Endress-Hauser Proline Promag 10W a été installé en sortie de la pompe et relié à la carte d'acquisition.

Le Tableau II-2 résume l'ensemble des caractéristiques des appareils de mesure.

Système de mesure		Principe de mesure	Longueur du chemin optique	Système de nettoyage	Gamme de mesure	Intervalle de temps entre deux mesures	Sortie analogique
Sonde (Marque, Modèle)	Transmetteur (Marque, Modèle)						
Endress-Hauser CUS31	Endress-Hauser CUM23	Néphélométrie 880 nm	-	Balai	0-9999 NTU	Continu (1s)	Oui
Krohne Optisens OAS 2000	Krohne Optisens MAC 280	Transmission 880 nm	-	Air comprimé sur circuit extérieur	0-20 g/L (MES)	Continu (1s)	Oui
EFS, Sonde UV 254 +	EFS, E8490	Transmission à 254 et 560 nm	5 mm	Air comprimé (sur circuit extérieur ou autonome)	0-1 g/L (MES) 0-2 g/L (DCO)	Continu (1s)	Oui (2)
s::can spectro::lyser	s::can con::stat	Transmission de 220 à 720 nm	2 mm	Air comprimé sur circuit extérieur	0-2 g/L (MES) 0-3.75 g/L (DCO brute) 0-1.25 g/L (DCO dissoute)	≥ 15s (60s)	Non
Metso Automation Kajaani TS	Metso Automation TCU	Mesure du temps de transit de micro-ondes	-	Aucun	0–180 g/L (MES)	Continu (1s)	Oui (montage spécifique à ajouter)
s::can pH::lyser	s::can con::stat	Différentiel	-	Aucun	0-14 u. pH	> 15 s (60s)	Non
Yokogawa pH/ORP FU20	Yokogawa EXA402	Différentiel	-	Aucun	0-14 u. pH	Continu (1s)	Oui
s::can condu::lyser	s::can con::stat	Induction	-	Aucun	0-4000 µS/cm	> 15 s (60s)	Non
Yokogawa ISC40	Yokogawa EXA400	Induction	-	Aucun	$0\text{-}5.10^5$ µS/cm	Continu (1s)	Oui

Tableau II-2 : Récapitulatif des principales caractéristiques des capteurs utilisés

C. METHODES

C.1. VERIFICATION DU BON FONCTIONNEMENT DES DEBITMETRES

La débitmétrie par injection ponctuelle de traceur impose de vérifier certains points sur le terrain afin de s'assurer de bonnes conditions de réalisation : *(i)* bruit de fond constant, contrôlé via le turbidimètre intégré au fluorimètre et étude des signaux avant et après le passage du traceur, *(ii)* débit constant, contrôlé par le mesurage en continu de la hauteur d'eau (en supposant que la relation entre la hauteur d'eau et le débit est bijective pendant la durée des essais), *(iii)* adsorption éventuelle du traceur, et *(iv)* pas d'apports ni de pertes de débit le long du tronçon bief de mesure.

Deux grandeurs doivent être déterminées pour chaque traçage :

° la longueur de bon mélange : c'est la distance minimale entre le point d'injection et le point de mesure assurant une concentration homogène du traceur dans la section de mesure. Cette distance doit être respectée pour obtenir une distribution homogène des concentrations en traceur dans la section de mesure. Si la distance entre les points d'injection et de mesure est inférieure à cette longueur, les concentrations mesurées par l'appareil peuvent être différentes de la concentration moyenne présente dans la section de mesure. La longueur de bon mélange est égale à 75 fois (respectivement 150 fois) la plus grande distance hydraulique de l'écoulement (hauteur d'eau, largeur de l'écoulement, etc.) si le point d'injection est au centre (respectivement sur le bord) de l'écoulement (NF ISO 9555-1, 1994).

° la masse de traceur à injecter. La masse (concentration x volume) à injecter peut être déterminée par la résolution de l'équation de dispersion longitudinale (Equation II-1, citée dans de Bénédittis et Bertrand-Krajewski, 2005). La masse est calculée en fonction des caractéristiques du bief de mesure, du débit et de la gamme de linéarité du fluorimètre.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = K_X \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{Eq. II-1}$$

Avec :
- C, la concentration en traceur (en g/m^3),
- U, la vitesse moyenne de l'écoulement (en m/s),
- K_X, le coefficient de dispersion longitudinale (en m^2/s),
- t, le temps compté à partir de l'injection du traceur (en s),
- x, la distance mesurée depuis le point d'injection (en m).

Une attention particulière doit être consacrée au choix du coefficient K_X supposé constant le long du bief de mesure et dépendant des caractéristiques géométriques de chaque bief de mesure. Dans notre cas, K_X a été calculé à partir de deux relations : (Equation II-2) citée dans de Bénédittis et Bertrand-Krajewski (2005) et (II-3a et II-3b) citée dans Rieckermann *et al.* (2005) :

$$K_X = 6 \cdot h \cdot \sqrt{ghI} \qquad \text{Eq. II-2}$$

$$K_X = 5.92 \cdot \left(\frac{U}{U_*}\right)^{1.43} \cdot \left(\frac{W}{H}\right)^{0.62} \qquad \text{Eq. II-3a}$$

$$U_* = \sqrt{gR_H I} \qquad \text{Eq. II-3b}$$

Avec :
- h, la hauteur d'eau (en m),
- g, l'accélération de la pesanteur (en m/s^2),
- I, la pente du radier (en m/m),
- U_*, la vitesse de frottement (en m/s),
- R_H, le rayon hydraulique (en m),
- W, la largeur au miroir (en m),
- H, le rapport de la surface mouillée sur la largeur au miroir (en m).

D'autres méthodes de calcul du coefficient K_X sont disponibles dans Rieckermann *et al.* (2005) et peuvent être utilisées suivant les caractéristiques du bief de mesure.

La solution analytique standard (Equation II-4) de l'équation (II-1) permet de déterminer la masse à injecter en se fixant une concentration maximale à ne pas dépasser au point de mesure. Les masses pouvant être injectées, en fonction des dispositifs et des solutions de Rhodamine WT disponibles, sont introduites dans l'Equation II-4. Les concentrations en Rhodamine WT dans la section de mesure sont ensuite calculées toutes les secondes : pour chaque masse, la concentration maximale dans la section de mesure est ainsi connue. Les masses offrant une concentration maximale supérieure à celle fixée ne sont pas retenues.

$$C(x,t) = \frac{M_{INJ}}{S \cdot \sqrt{4\pi K_X t}} \cdot e^{-\frac{(x-U\cdot t)^2}{4K_X t}} \qquad \text{Eq. II-4}$$

Avec : - M_{INJ}, la masse de traceur injectée (en g),
- S, la section mouillée (en m^2).

Selon Wilson Jr. (1986), la Rhodamine WT et le mesurage de sa concentration sont sensibles à différents facteurs : la température (influence corrigée par le fluorimètre), l'oxygène dissous, la lumière, le pH (lorsqu'il est inférieur à 5 ou supérieur à 10), la hauteur d'eau, la concentration en chlorures et la turbidité. Seule la turbidité est mesurée en continu lors des traçages présentés dans cette thèse : elle est généralement constante lors d'une injection. Sur la Figure II-8, les signaux bruts de la concentration en Rhodamine WT et de turbidité enregistrés le 29 novembre 2010 lors d'un traçage en face du 4 quai des Etroits (réseau unitaire par temps sec) : le signal de turbidité (en bleu) est relativement stable avant, pendant et après le passage du nuage de Rhodamine WT (en rouge).

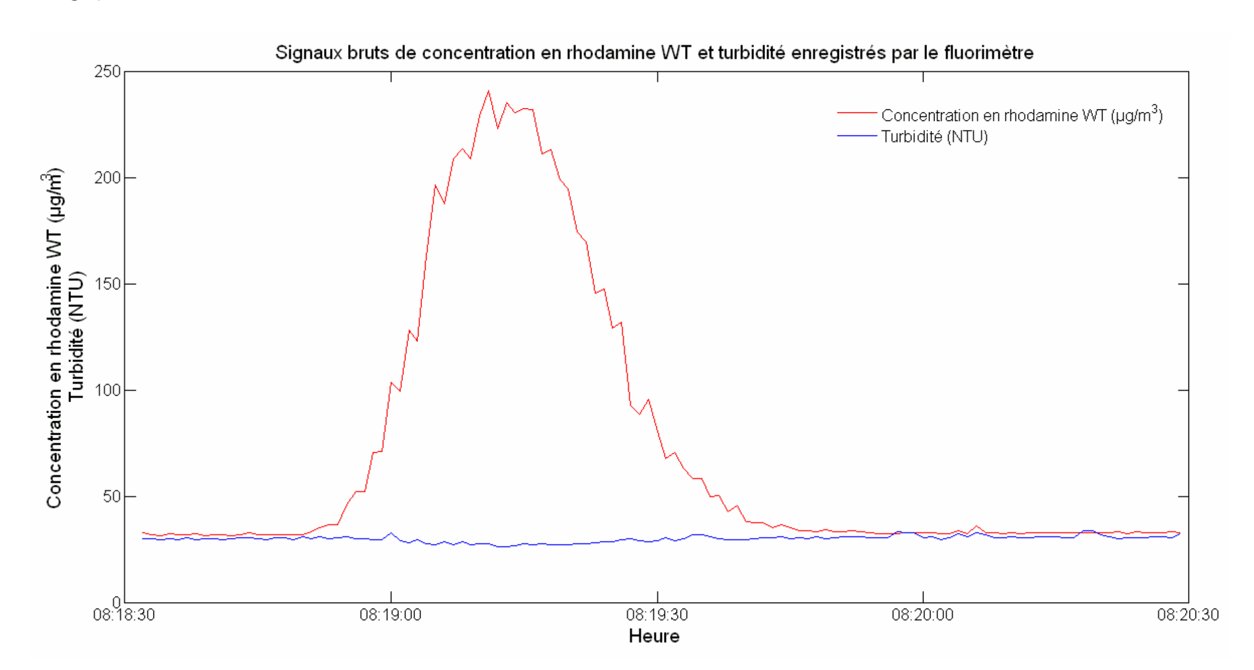


Figure II-8 : Exemple d'une turbidité stable durant un traçage

Si le signal de turbidité présente des variations trop importantes lors du passage du pic, l'injection n'est pas utilisée pour le calcul du débit.

Les autres facteurs sont négligés dans les conditions usuelles en réseau d'assainissement, mais ils impliquent cependant quelques précautions pour les expérimentateurs : conservation de la Rhodamine WT à l'abri de la lumière, dilution avec de l'eau déminéralisée, manipulation sous agitation lente (sans création de bulles d'air : une vitesse de 500 tr/min pour un volume d'un litre a été retenue), connaissance d'éventuels résidus de traitement dans les effluents (chlorure ferrique

en aval d'une station d'épuration par exemple). L'influence de chacun de ces facteurs n'a été ni étudiée, ni quantifiée dans ces travaux. Il appartient à chaque expérimentateur de prendre les précautions et d'effectuer les vérifications qui s'imposent.

La mise en œuvre d'un traçage comporte sept étapes dont les six dernières sont effectuées sur le terrain :

1. En laboratoire, deux étalonnages successifs du fluorimètre sont recommandés. Le premier sur trois points suivant le protocole du constructeur (Turner Designs, 2002) n'est cependant pas suffisant pour connaître les incertitudes. Un second est ensuite réalisé à partir de *N* (compris entre 13 et 19 suivant les besoins) solutions étalons obtenues à partir de dilutions successives de la solution commerciale de Rhodamine WT (concentration volumique 21.33 ± 2.5 %, donnée fournie par Turner Designs) avec de l'eau déminéralisée. Le choix du nombre de solutions étalons est dicté par les conditions rencontrées lors des traçages : en réseau unitaire ou en réseau pluvial par temps de pluie, on choisira un nombre plus élevé de solutions étalons (jusqu'à 19) pour tenir compte du bruit de fond dû aux particules en suspension. A partir de 60 mesurandes (enregistrement pendant une minute avec un enregistrement par seconde) pour chaque solution étalon, la concentration mesurée C_M et son incertitude type $u(C_M)$ sont calculées. Etant données les incertitudes sur les concentrations des solutions étalons et celles sur les concentrations mesurées par le fluorimètre, les fonctions d'étalonnage (Equation II-5 et Figure II-9) sont déterminées à partir de la méthode de Williamson (Equation II-6 et présentée par la partie « Outils mathématiques »). Les variances et les covariances des coefficients d'étalonnage sont calculées analytiquement pour des droites ou grâce aux simulations de Monte Carlo (Bertrand-Krajewski, 2008) pour les polynômes de degrés plus élevés.

$$c_M = \sum_{i=0}^{i_{MAX}} b_i \cdot c_V{}^i \qquad \text{Eq. II-5}$$

Avec : - b_i, le coefficient du degré i du polynôme d'étalonnage (unité variable),
- i_{MAX}, le degré maximal des polynômes d'étalonnage (sans unité),
- c_M, les concentrations mesurées par le fluorimètre (en g/m^3),
- c_V, les concentrations des solutions étalons (en g/m^3).

$$S = \sum_{j=1}^{N} \left[\frac{1}{u^2(c_V)} \cdot (C_V - c_V)^2 + \frac{1}{u^2(c_M)} \cdot (C_M - c_M)^2 \right] \qquad \text{Eq. II-6}$$

Avec : - $u(c_V)$, les incertitudes-type sur les concentrations des solutions étalons (en g/m^3),
- C_V, les concentrations des solutions étalons estimées par la régression (en g/m^3),
- $u(c_M)$, les incertitudes types sur les concentrations mesurées par le fluorimètre (en g/m^3),
- C_M, les concentrations mesurées par le fluorimètre, estimées par la régression (en g/m^3),
- N, le nombre de solutions étalons.

Sur la Figure II-9, trois fonctions d'étalonnage du fluorimètre sont représentées : droite, polynômes du second et troisième degré. Entre 0 et 130 g/m^3, la réponse du fluorimètre est quasiment linéaire. Le choix d'une droite est systématiquement retenu pour ces gammes de concentrations étalons.

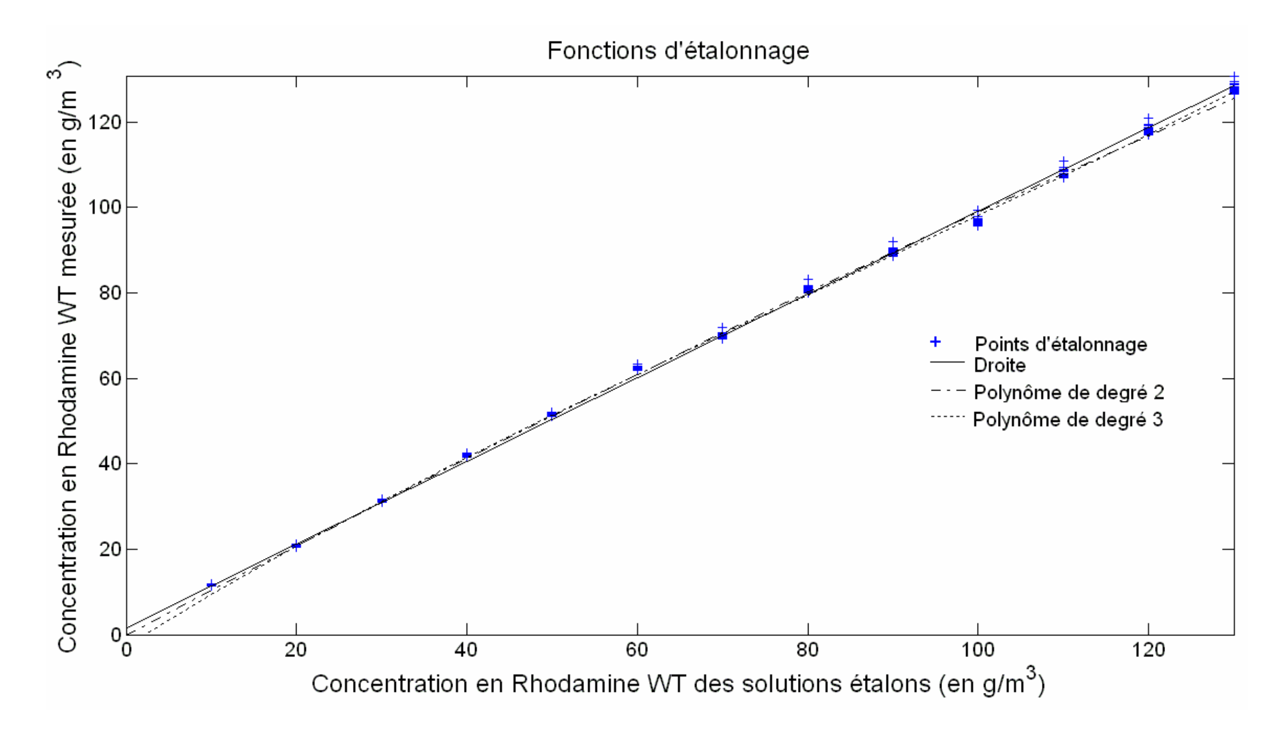


Figure II-9 : Trois fonctions d'étalonnage du SCUFA pour des solutions étalons comprises entre 0 et 130 g/m^3

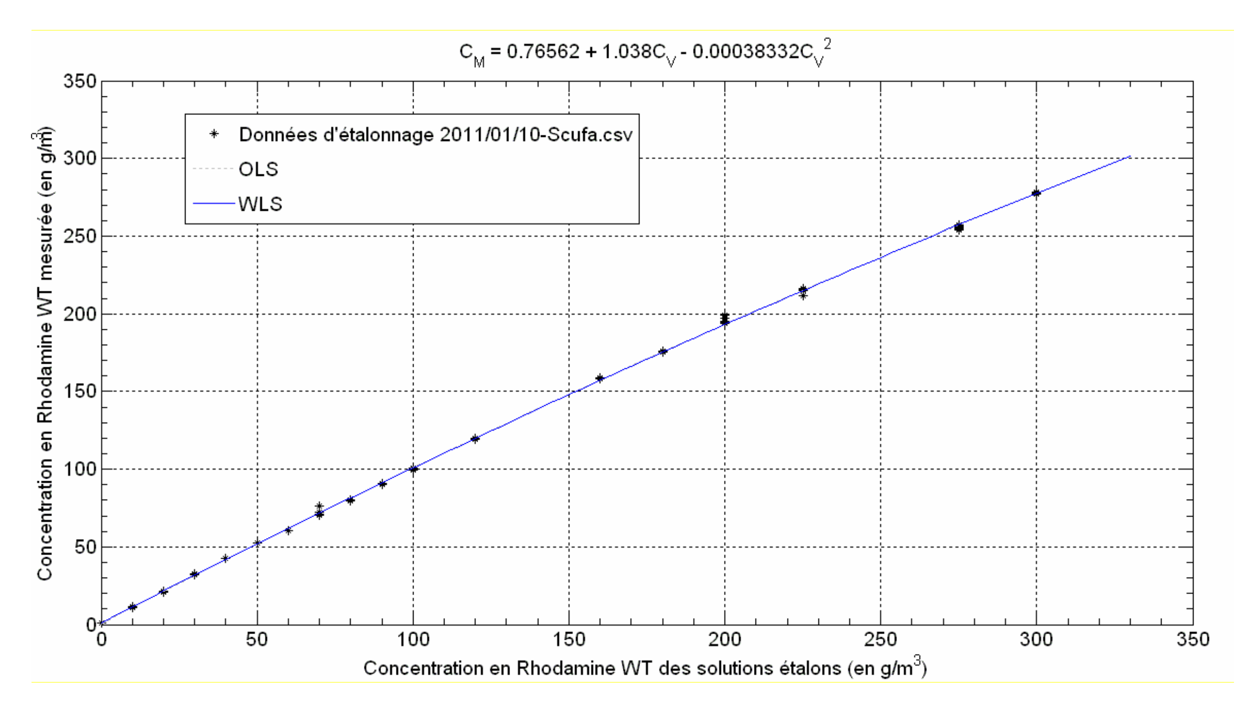


Figure II-10 : Polynôme du second degré d'étalonnage du SCUFA pour des solutions étalons comprises entre 0 et 300 g/m^3

Selon Turner Designs (2002), la réponse du capteur n'est plus linéaire (Figure II-10) au delà de 130 g/m^3.

Deux autres réalisations en laboratoire sont aussi nécessaires avant le passage à la seconde étape :

° la préparation de solutions de Rhodamine WT diluées d'un facteur 10 et 100 voire plus si nécessaire (en fonction des caractéristiques du bief de mesure et des conditions susceptibles d'être rencontrées lors des traçages), réalisées à partir de la solution commerciale,

° l'étude des incertitudes sur les volumes injectés. Cette étude consiste à peser 25 fois chaque volume disponible sur les pipettes d'injection (Nichiryo, Nichipet EX 0,5-10, 10-100 et

100-1 000 µL), avec une eau de masse volumique connue, afin de déterminer les volumes injectables (*V_{INJ}*) et leurs incertitudes types (*$u(V_{INJ})$*). Pour chacune des pipettes dix volumes ont été choisis (par exemple, 10 – 20 – 30 – 40 – 50 – 60 – 70 – 80 – 90 et 100 µL) et, pour chacun de ces volumes, 25 pesées successives (OHAUS, Advendturer Pro) ont été effectuées afin de quantifier la masse puis le volume réellement injecté (moyenne des 25 valeurs) et son incertitude type (écart-type des 25 valeurs). La Figure II-11 illustre les volumes théoriques, réels et leurs incertitudes types pour la pipette 10 – 100 µL.

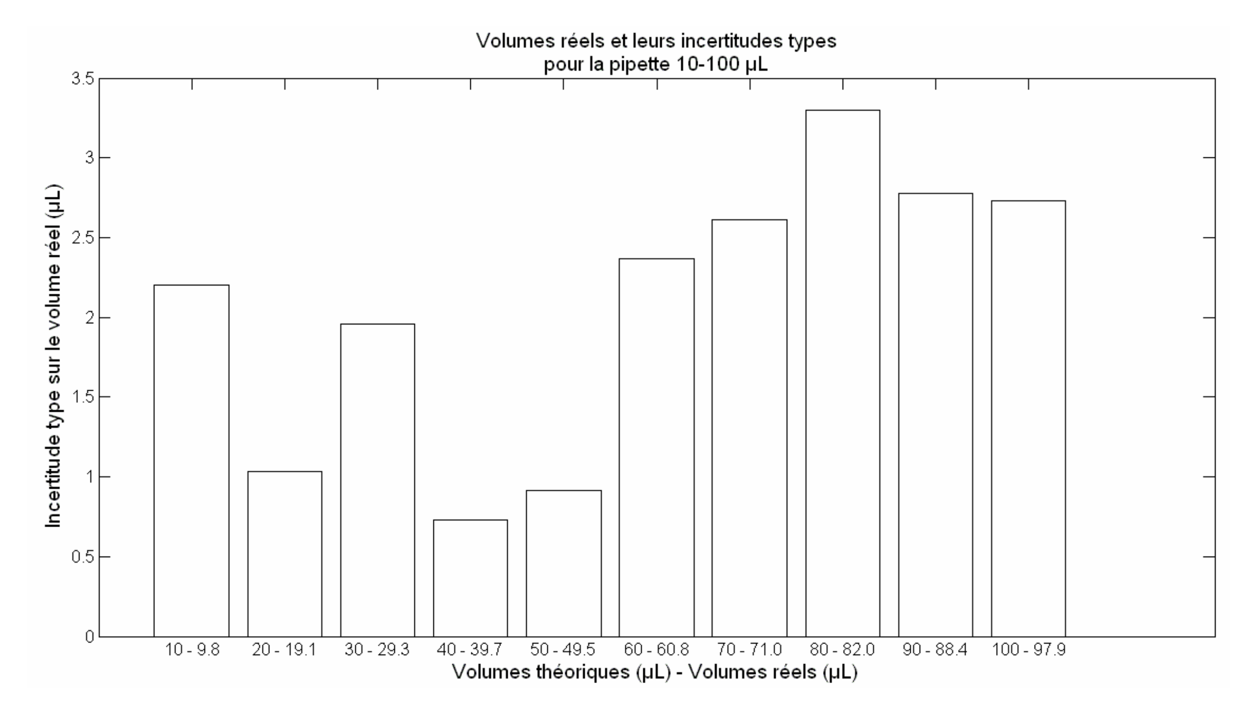


Figure II-11 : Volumes théoriques, réels et leurs incertitudes types pour la pipette 10 – 100 µL

2. Calcul de la masse à injecter et optimisation du couple concentration / volume en fonction des incertitudes, des conditions hydrauliques (vitesse, hauteur d'eau, section mouillée, …) et de la concentration maximale souhaitée à la section de mesure. On cherche à partir de l'ensemble des couples (C_{INJ}, V_{INJ}) disponibles, lesquels permettent de respecter la consigne de concentration à un écart acceptable près. Parmi ces couples, on choisit celui qui fournit l'incertitude la plus faible sur la masse injectée.

Par exemple pour un bief de mesure d'une longueur de 50 m, de section rectangulaire (largeur 0.2 m) et avec une pente égale à 0.01 m/m où la hauteur d'eau moyenne est égale de 0.1 m et la vitesse voisine de 1 m/s lors des traçages : 12 couples (C_{INJ}, V_{INJ}) sont capables de fournir une concentration maximale comprise entre 50 et 110 µg/m^3 (concentration maximale souhaitée : 80 µg/m^3 et écart fixé à 30 µg/m^3). Parmi ces couples plausibles, le couple (5 995, 2 133 000) fournit l'incertitude type minimale (0.05 mg) sur la masse injectée (6.4 mg) : la concentration maximale dans la section de mesure sera d'environ 52 µg/m^3). Pour réaliser l'injection, six injections d'un volume théorique de 1000 µL (pris avec la pipette 100 – 1000 µL) de la solution commerciale diluée d'un facteur 100 sont à effectuer dans un contenant (bécher) avant de déverser l'ensemble dans l'écoulement.

3. Après l'injection du traceur dans l'écoulement, acquisition au pas de temps *dt* = 1 s de la concentration mesurée en Rhodamine WT dans la section de mesure. Ce pas de temps, le plus court disponible sur le fluorimètre, a été choisi. On enregistre un signal brut non corrigé.

4. Correction d'étalonnage. Une fois les concentrations enregistrées, les racines réelles (parties imaginaires nulles) les plus probables du polynôme d'étalonnage choisi sont recherchées. Cette recherche de racines permet de retrouver la concentration réelle (correspondant aux valeurs des étalons) à partir de la concentration mesurée par le fluorimètre et des fonctions d'étalonnage. On obtient ainsi un signal brut corrigé.

5. Traitement semi-automatique du signal brut corrigé (Figure II-12). Lors de cette étape, il s'agit d'analyser le signal, somme algébrique du signal dit « vrai » dû à l'injection de Rhodamine WT, des artefacts de mesure, des effets Tyndall et de cache dus aux particules en suspension et de la fluorescence additionnelle éventuelle due à d'autres substances présentes dans l'effluent (Jozja, 2008). Les trois derniers éléments constituent le bruit de fond dont la constance doit être vérifiée. Les instants de début T_D et de fin T_F de passage du traceur dans la section de mesure sont identifiés automatiquement dès que le signal brut corrigé devient (respectivement redevient) significativement différent (respectivement égal) au bruit de fond avec des tests sur les écarts (Equation I-6). Les artefacts, erreurs aléatoires de mesure ou perturbations anormales de la mesure, sont recherchés par des tests sur les gradients ascendant et descendant. Une fois connu l'instant t_{MAX} pour lequel la concentration maximale est atteinte, les concentrations antérieures (respectivement postérieures) doivent être strictement croissantes (respectivement décroissantes). Si un gradient nul ou négatif est trouvé entre deux concentrations mesurées à une seconde d'intervalle, un artefact est identifié. L'approche est similaire pour la partie décroissante de la courbe : les gradients nuls ou positifs sont recherchés. Les concentrations jugées aberrantes sont ensuite changées manuellement par l'utilisateur. A la fin de cette étape, le signal corrigé et validé est conservé en vue des calculs ultérieurs.

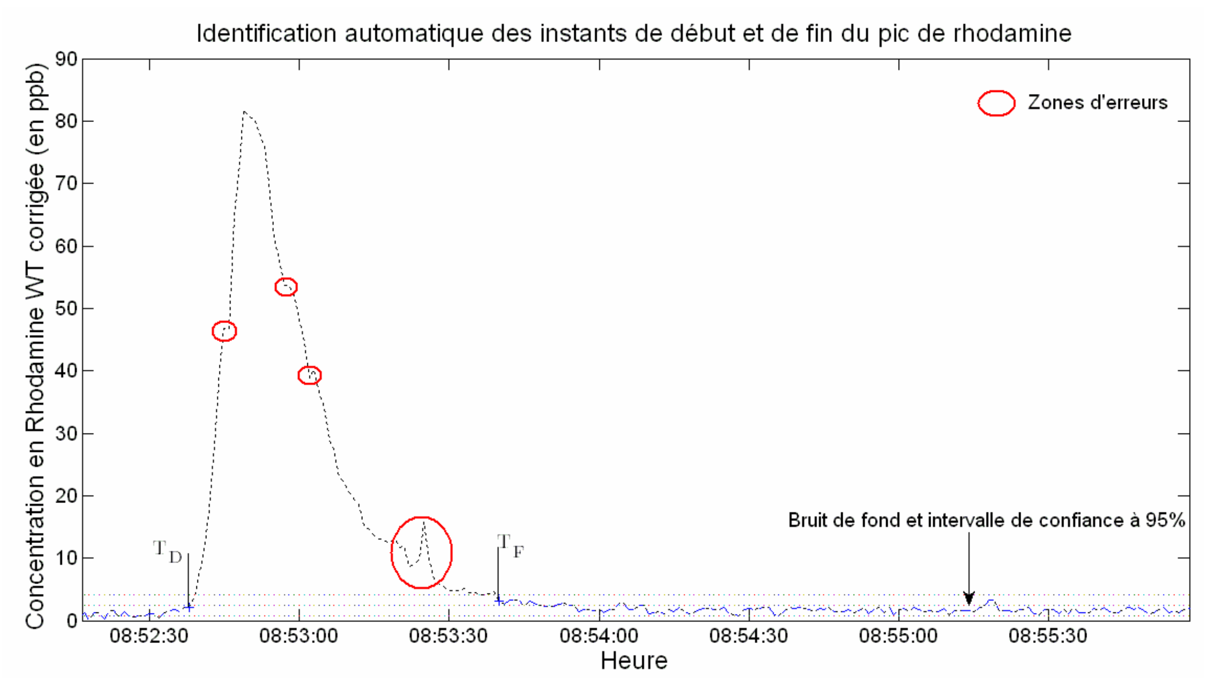


Figure II-12 : Représentation d'un signal brut corrigé avant validation

Sur la Figure II-12, un signal brut corrigé est représenté. T_D et T_F sont détectés automatiquement dès que le signal est significativement différent du bruit de fond (lignes horizontales). Les artefacts repérés par des cercles sont ensuite corrigés.

6. Calcul du débit $Q_{RHODAMINE,i}$ (Equation II-7) et de son incertitude $u(Q_{RHODAMINE,i})$,

$$Q_{\mathrm{RHODAMINE,i}} = \frac{C_{INJ} \cdot V_{INJ}}{\int_{t=T_D}^{T_F} C_{CORR}(t) \cdot dt} \qquad \text{Eq. II-7}$$

Avec :
- Q, le débit (en m^3/s),
- C_{INJ}, la concentration de Rhodamine WT injectée (en g/m^3),
- V_{INJ}, le volume de Rhodamine WT injectée (en m^3),
- C_{CORR}, la concentration en Rhodamine WT corrigée et validée (en g/m^3),

- *dt*, le pas de temps d'acquisition (en seconde).

Le calcul d'incertitude peut être réalisé par deux méthodes différentes :

° soit par la loi de propagation des incertitudes (Equations II-8),

$$u\left(Q_{\mathrm{RHODAMINE,i}}\right)=\sqrt{u^2\left(M_{INJ}\right)+u^2\left(C_{MESUREE}\right)} \quad \text{Eq. II-8a}$$

$$u^2\left(M_{INJ}\right)=\frac{u^2\left(C_{INJ}\right)\cdot V_{INJ}{}^2+u^2\left(V_{INJ}\right)\cdot C_{INJ}{}^2}{\left(\int_{t=T_D}^{T_F} C_{CORR}(t)\cdot dt\right)^2} \quad \text{Eq. II-8b}$$

$$u^2\left(C_{MESUREE}\right)=\sum_{t=T_D}^{T_F} u^2\left(C_{CORR}(t)\right)\cdot\left[\frac{C_{INJ}\cdot V_{INJ}}{\left(\int_{t=T_D}^{T_F} C_{CORR}(t)\cdot dt\right)^2}\right]^2 \quad \text{Eq. II-8c}$$

Avec : - $u(C_{INJ})$, l'incertitude type de la concentration injectée (en g/m^3),
- $u(V_{INJ})$, l'incertitude type du volume injecté (en m^3),
- $u(C_{CORR}(t))$, l'incertitude type sur les concentrations mesurées (en g/m^3).

° soit par des simulations de Monte Carlo selon la norme ISO (2008),

Sur la Figure II-13, le principe des méthodes de Monte Carlo pour le calcul d'un débit par traçage ponctuel est présenté. La première étape (en haut à gauche) consiste à générer N_{MC} volumes et N_{MC} concentrations injectés suivant une loi normale. Les N_{MC} masses injectées et leur distribution sont ensuite calculées. La seconde étape (en haut à droite) a pour but de déterminer le signal brut et corrigé ainsi que les incertitudes pour chacune des concentrations : N_{MC} signaux bruts et N_{MC} coefficients (2, 3 ou 4 suivant le degré du polynôme choisi). A chaque pas de temps, N_{MC} concentrations corrigées (par la recherche des racines) sont calculées : la courbe du traçage est calculée par la moyenne des N_{MC} valeurs à chaque pas de temps et l'intervalle de couverture à 95 % est évalué selon ISO (2008). Le traitement semi-automatique de ce signal est ensuite effectué selon l'étape N°4. N_{MC} courbes de traçage, corrigées et validées, sont ensuite générées sur la base de la concentration en Rhodamine WT retenue à chaque pas de temps et de l'intervalle de couverture à 95 %. La dernière étape (en bas) consiste à calculer N_{MC} débits selon l'Equation II-7 à partir des N_{MC} masses injectées et des N_{MC} courbes de traçage. La valeur moyenne et le plus petit intervalle de couverture à 95 % (ISO, 2008) sont retenus pour estimer le débit et son incertitude.

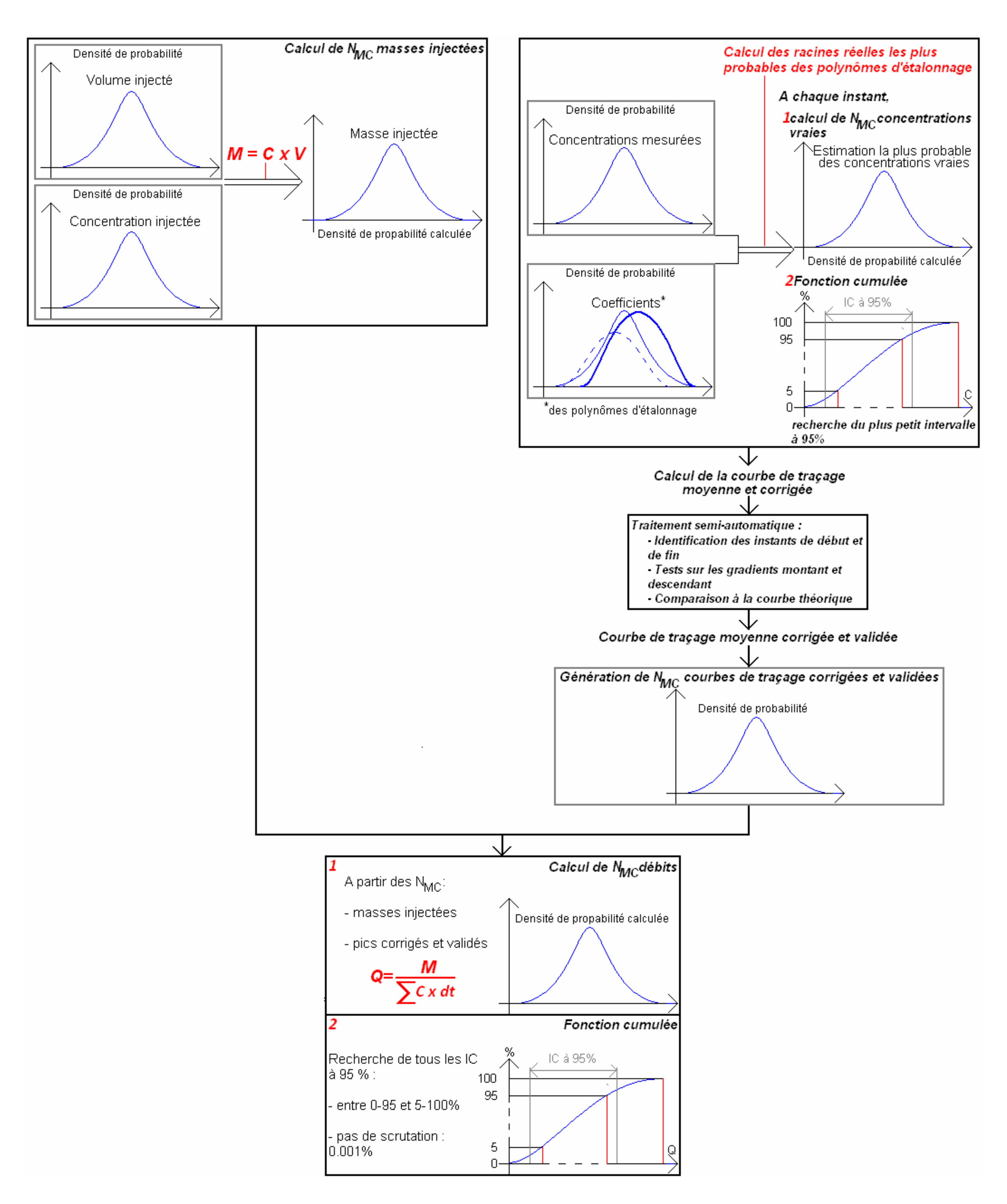


Figure II-13 : Principe des simulations de Monte Carlo appliquées au traçage ponctuel

Dans les cas de *K* injections effectuées pour mesurer un débit donné et si le calcul des incertitudes est fait par la loi de propagation des incertitudes, la valeur finale du débit $Q_{RHODAMINE,F}$ est la moyenne des *K* valeurs du débit (Equation II-9) et l'incertitude type sur $Q_{RHODAMINE,F}$ est déterminée par l'Equation II-10.

$$Q_{RHODAMINE,F} = \frac{\sum_{i=1}^{K} Q_{RHODAMINE,i}}{K} \qquad \text{Eq. II-9}$$

$$u\left(Q_{\mathrm{RHODAMINE,F}}\right)=\sqrt{\frac{1}{K^2}\sum_{i=1}^{K}u^2\left(Q_{RHODAMINE,i}\right)+\frac{1}{4}t^2{}_{(0.975,K-1)}\cdot\sigma^2\left(Q_{[1:1:K]}\right)} \quad \text{Eq. II-10}$$

Avec : - $Q_{RHODAMINE,F}$, le débit moyen sur les K injections (en m^3/s),
- $u(Q_{RHODAMINE,F})$, l'incertitude type sur ce débit moyen en (m^3/s),
- $t_{(0.975,K-1)}$, le coefficient de Student à K-1 degré(s) de liberté,
- σ^2, la variance des valeurs $Q_{RHODAMINE,i}$ en (m^6/s^2).

L'incertitude type totale sur le débit $Q_{RHODAMINE,F}$ est due aux incertitudes types sur chacun des traçages réalisés (premier terme sous la racine dans l'Eq. II-10) et à l'incertitude due à l'échantillonnage : seules K injections parmi une infinité ont été réalisées pendant la durée totale de l'expérimentation (second terme dans l'Equation II-10).

Si les simulations de Monte-Carlo ont été utilisées, la valeur finale du débit est la moyenne des valeurs et on détermine le plus petit intervalle de couverture à 95 %.

7. Vérification du débitmètre testé. Le bon fonctionnement est vérifié si l'écart entre le débit $Q_{RHODAMINE,F}$ obtenu par traçage et le débit Q_{TEST} (en m^3/s) mesuré par le débitmètre à tester est inférieur à l'incertitude étendue sur ce même écart (Equation II-11). Les deux débits étant considérés comme totalement indépendants, le terme de covariance est sans objet.

$$\left|Q_{RHODAMINE,F}-Q_{TEST}\right|\leq 2\cdot\sqrt{u^2\left(Q_{RHODAMINE,F}\right)+u^2\left(Q_{TEST}\right)} \quad \text{Eq. II-11}$$

C.2. METHODES UTILISEES POUR L'UTILISATION DU BANC EXPERIMENTAL

De nombreuses méthodes, des plus classiques à de nouvelles conçues pendant ces travaux, ont été mises en place et sont décrites ci-après. De l'étalonnage des chaînes de mesures aux études statistiques des tests de robustesse, toutes les méthodes sont présentées : étalonnage, campagnes d'échantillonnage, analyses en laboratoire, détection d'outliers, méthodes de régression, etc. Une attention particulière est apportée à tous les détails nécessaires pour une utilisation ultérieure de ces travaux ainsi qu'aux représentations graphiques pour faciliter la compréhension.

C.2.1. ETALONNAGE DES CHAINES DE MESURE ET ESTIMATION DES INCERTITUDES

Avant toute utilisation, un système métrologique nécessite d'être étalonné. Le terme « chaîne de mesure », utilisé dans la suite de la thèse, comprend les éléments suivants : la sonde, le transmetteur, la carte d'acquisition, le châssis, le PC, le fichier final des données, l'ensemble des câbles électriques ou informatiques entre ces différents éléments et l'ensemble des transformations de données (analogiques ou numériques) entre la cellule de mesure et le fichier final (Figure II-14).

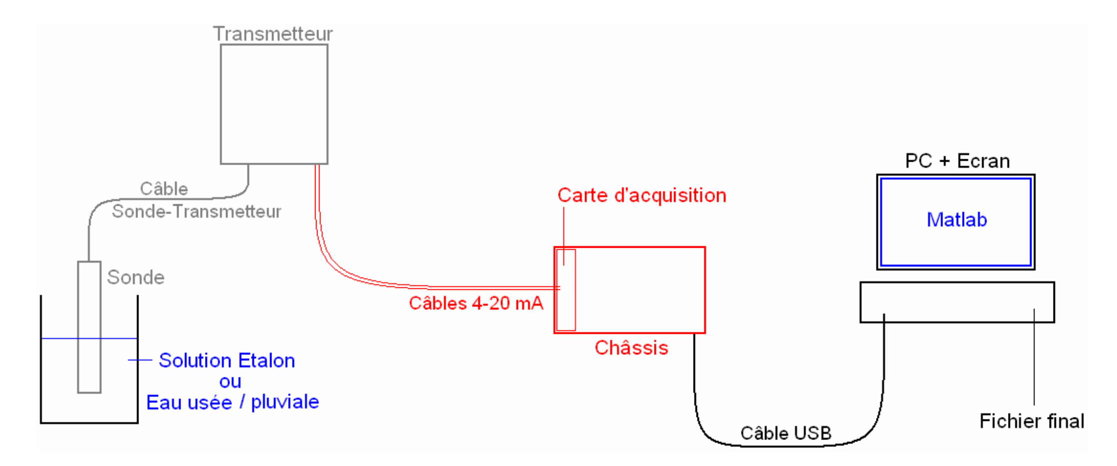


Figure II-14 : Schéma d'une chaîne de mesure

Sur la Figure II-15, toutes les chaînes du banc de mesure sont représentées : un bloc spécifique aux appareils s::can (en bas) et un autre (en haut) pour l'ensemble des autres capteurs. Le premier est géré par con::stat muni du logiciel moni::tool. Le second est géré par Matlab.

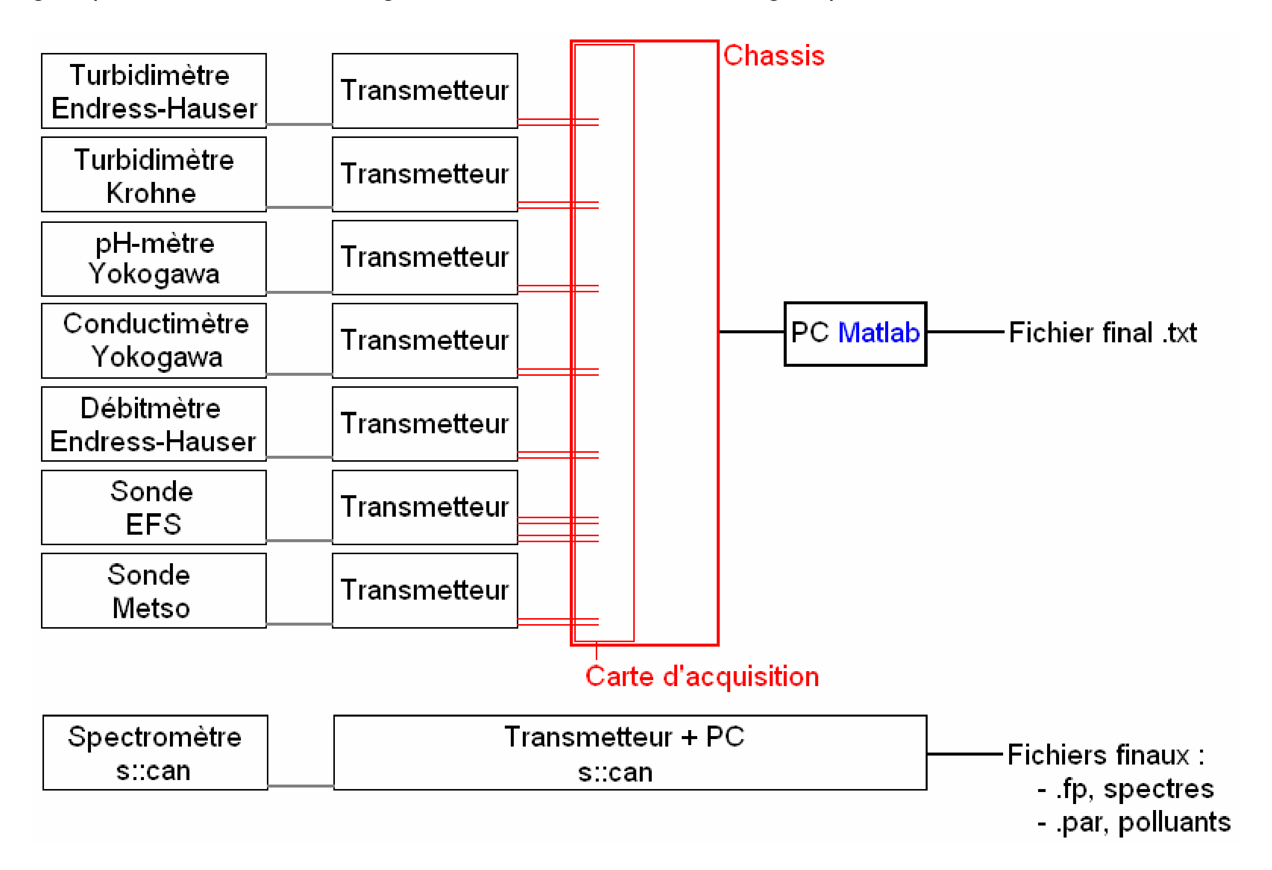


Figure II-15 : Ensemble des chaînes de mesure

C.2.1.A. CAMPAGNES D'ETALONNAGE POUR LES DIFFERENTES SONDES

Suivant les appareils et l'existence de solutions étalons commerciales, on distingue deux types d'étalonnage des chaînes de mesure :

- celui utilisé pour les capteurs disposant de solutions étalons commerciales,
- celui mis en place pour étalonner le débitmètre.

Les turbidimètres Endress-Hauser et Krohne, le conductimètre et le pH-mètre Yokogawa ont été périodiquement étalonnés grâce à des solutions commerciales présentées dans le Tableau II-3. Les incertitudes-types fournies sont issues des données fournisseur : les solutions étalons sont certifiées NIST.

Appareil	Solutions étalons	Gamme (Unité)	Incertitude-type
Turbidimètre	Formazine	0, 50, 100, 300, 500, 1 000, 2 000 et 3 000 (NTU)	0.5 % de la valeur
Conductimètre	-	84, 500, 1 413 et 2 000 (µS/cm à 25 °C)	0.5 % de la valeur
pH-mètre	-	4, 7 et 10 (unité pH)	0.5 % de la valeur

Tableau II-3 : Récapitulatif des solutions étalons commerciales utilisées

Pour ces appareils, l'étalonnage est effectué en deux étapes successives. La première, suivant les protocoles donnés dans chacun des manuels des capteurs, a lieu entre la sonde et le transmetteur

(Figure II-14). La seconde a lieu le long de toute la chaîne de mesure (Figure II-4, entre la sonde et le fichier .txt) et avec toutes les solutions étalons. Pour chacune des solutions étalons et des chaînes de mesures, 60 valeurs d'intensités ont été enregistrées dans les fichiers. Ces 60 répétitions (un enregistrement par seconde durant une minute) permettent de connaître la valeur moyenne de l'intensité et son incertitude type (C.2.1.B).

Pour le débitmètre, l'étalonnage est effectué par pesée (Bertrand-Krajewski *et al.*, 2000). Pendant 180 secondes, le débit du banc est stabilisé à une valeur fixée par un programme Matlab. Après stabilisation de l'hydraulique (généralement 60 secondes), une masse m_{EAU} est prélevée pendant une durée t_{EAU} puis pesée par un pèse-personne et finalement convertie en volume avec la masse volumique de l'eau (ρ_{EAU}). Cette opération a été répétée trois fois pour chacune des fréquences suivantes : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 Hz.

Ainsi pour un essai *i* (à fréquence et débit fixés), le débit Q_i est déterminé par l'Equation II-12 :

$$Q_i = 1000 \cdot \frac{m_{EAU}}{\rho_{EAU}} \cdot \frac{1}{t_{EAU}} \qquad \text{Eq. II-12}$$

Avec : - Q_i, le débit (en L/s),
- m_{EAU}, la masse d'eau (en kg),
- ρ_{EAU}, la masse volumique de l'eau (en kg/m^3),
- t_{EAU}, la durée du mesurage (en s).

La masse volumique de l'eau a été mesurée expérimentalement par le pesage sur balance OHAUS Advendturer Pro de 100 mL d'eau dans une fiole jaugée. Les calculs de la valeur ρ_{EAU} et de son incertitude type u(ρ_{EAU}) sont détaillés dans les Equations II-13 a et b.

$$\rho_{EAU} = \frac{m_{EAU,\rho}}{V_{EAU,\rho}} \qquad \text{Eq. II-13a}$$

$$u(\rho_{EAU}) = \sqrt{u^2(m_{EAU,\rho}) \cdot \left(\frac{1}{V_{EAU,\rho}}\right)^2 + u^2(V_{EAU}) \cdot \left(\frac{m_{EAU,\rho}}{V_{EAU,\rho}{}^2}\right)^2} \qquad \text{Eq. II-13b}$$

Avec : - $m_{EAU,\rho}$, la masse d'eau pesée pour le calcul de la masse volumique (en kg),
- $V_{EAU,\rho}$, le volume d'eau utilisée pour déterminer la masse volume (10^{-4} m^3),
- $u(m_{EAU,\rho})$, l'incertitude type sur la masse (3.10^{-8} kg, due à la précision d'affichage de la balance : 0.0001 g),
- $u(V_{EAU,\rho})$, l'incertitude type sur le volume d'eau (3.10^{-8} m^3, due à la précision de la fiole jaugée : 0.1 mL).

L'incertitude type sur le débit Q_i ($u(Q_i)$) est calculée par la loi de propagation des incertitudes (Equation II-14) :

$$u(Q_i) = 1000 \cdot \sqrt{u^2(m_{EAU}) \cdot \left(\frac{1}{\rho_{EAU} \cdot t_{EAU}}\right)^2 + u^2(\rho_{EAU}) \cdot \left(\frac{m_{EAU}}{\rho_{EAU}{}^2 \cdot t_{EAU}}\right)^2 + u^2(t_{EAU}) \cdot \left(\frac{m_{EAU}}{\rho_{EAU} \cdot t_{EAU}{}^2}\right)^2} \qquad \text{Eq. II-14}$$

Avec : - $u(Q_i)$, l'incertitude type sur la valeur du débit (en L/s),
- $u(m_{EAU})$, l'incertitude type sur la masse d'eau mesurée (0.02 kg, due à la précision d'affichage de la balance : 0.05 kg),
- $u(\rho_{EAU})$, l'incertitude type sur la masse volumique de l'eau utilisée (Equation II-13b, en kg/m^3),

- $u(t_{EAU})$, l'incertitude type sur le temps (0.1 seconde).

Pour les autres appareils sonde UV-Probe 254+, spec::trolyser et Kaajani TS, l'absence de solutions étalons commerciales n'a pas permis un étalonnage classique : les sorties des capteurs ont été directement corrélées aux concentrations.

C.2.1.B. CALCUL DES FONCTIONS D'ETALONNAGE ET ESTIMATION DES INCERTITUDES

Des fonctions d'étalonnage (Equation II-15) ont été recherchées pour permettre de retranscrire ultérieurement les intensités enregistrées par les chaînes de mesures (*I*) en grandeurs physiques (*G*).

$$I = f(G) \quad \text{Eq. II-15}$$

Avec : - I, l'intensité 4-20 mA enregistrée dans le fichier .txt (en A),
- f, la fonction d'étalonnage (droite, polynôme du second ou du troisième degré),
- G, la grandeur physique (unités dépendantes de la chaîne de mesure).

La correction d'étalonnage est ensuite effectuée par l'application de la fonction inverse (Equation II-16a) ou par la recherche des racines des polynômes (Equation II-16b).

$$G = f^{-1}(I) \quad \text{Eq. II-16a}$$

$$f(G) - I = 0 \quad \text{Eq. II-16b}$$

Pour chaque solution ou débit d'étalonnage, 60 intensités 4-20 mA ont été enregistrées. A partir de ces valeurs, l'intensité moyenne (I_M) et son incertitude type $u(I_M)$ ont été calculées (Equation II-17a et b)

$$I_M = \sum_{j=1}^{60} \frac{I_j}{60} \quad \text{Eq. II-17a}$$

$$u(I_M) = \frac{\sigma(I_j)}{\sqrt{60}} \quad \text{Eq. II-17b}$$

Dès lors les grandeurs physiques (valeurs des solutions étalons et débits), les intensités moyennes et leurs incertitudes types sont connues. Les fonctions d'étalonnages ont été calculées par la méthode de Williamson Equation II-18, décrite dans la partie bibliographie et codée dans le programme rw123etalo.m (Bertrand-Krajewski, 2008).

$$S = \sum_{k=1}^{N_{ETALONS}} \left[\frac{1}{u^2(G)}(G_P - G)^2 + \frac{1}{u^2(I_M)}(f(G_P) - I_M)^2 \right] \quad \text{Eq. II-18}$$

Avec : - $N_{ETALONS}$, le nombre de solutions ou de débits étalons disponibles pour la chaîne de mesure,
- $u(G)$, l'incertitude type sur les grandeurs physiques réelles (données par les fournisseurs des solutions étalons ou calculée pour le débit (Equation II-14) (unités variables),
- G_P, la grandeur physique prévue par la fonction d'étalonnage (unités variables).

Sur la Figure II-16, les fonctions d'étalonnage f (droite, polynômes du 2nd et du 3ème degré) sont représentées pour l'étalonnage du turbidimètre Krohne réalisé le 29/12/2010.

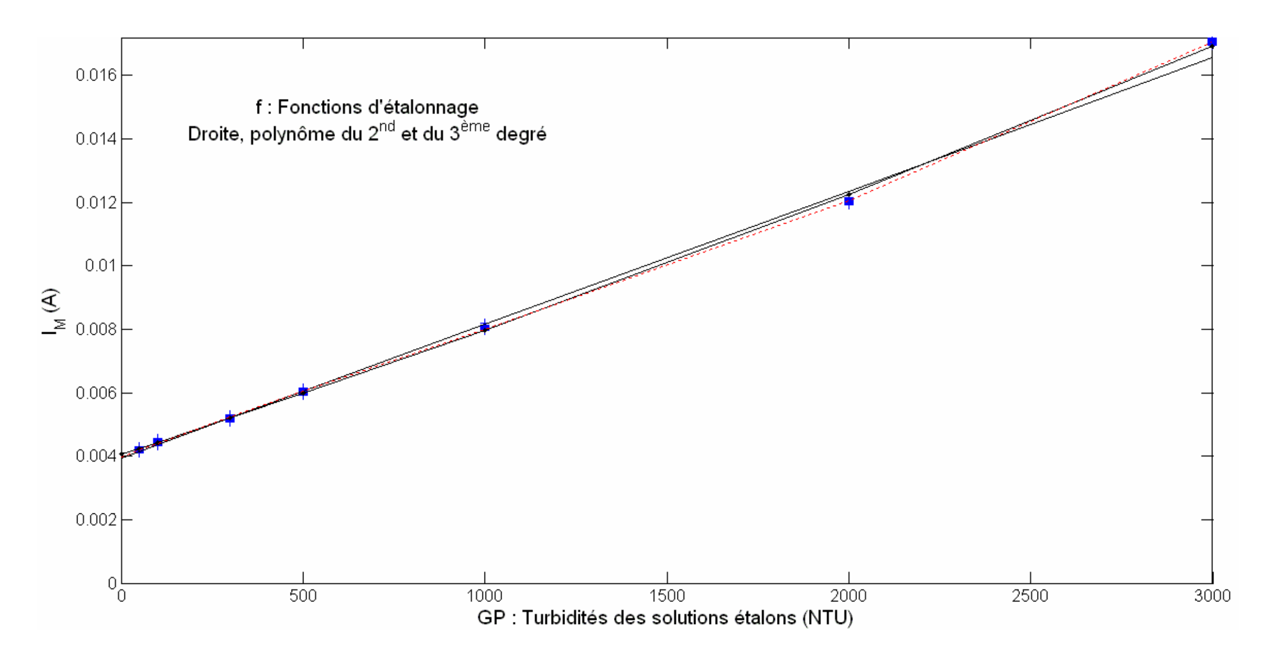


Figure II-16 : Fonctions d'étalonnage (29/12/2010) pour le turbidimètre Krohne

Afin de connaître les incertitudes types des intensités mesurées en continu lors des tests, des recherches de corrélation (Equation II-19) entre $u(I_M)$ et I_M ont été effectuées. Ces corrélations ont été cherchées afin d'estimer, à partir d'une intensité enregistrée en continu, l'incertitude type associée à cette valeur.

$$u(I_M) = g(I_M) \quad \text{Eq. II-19}$$

Comme pour les fonctions d'étalonnage, les fonctions *g* ont été limitées aux droites, aux polynômes du 2nd et du 3ème degré. Les coefficients de ces polynômes ont été calculés par la méthode des moindres carrés ordinaires, c'est-à-dire sans prise en compte des incertitudes.

La Figure II-17 illustre deux cas : le premier (à gauche), celui du turbidimètre Endress-Hauser où une corrélation a été retenue (en rouge) entre l'incertitude type et les valeurs des intensités. A l'inverse (à droite), aucune corrélation significative n'a été trouvée pour le turbidimètre Krohne.

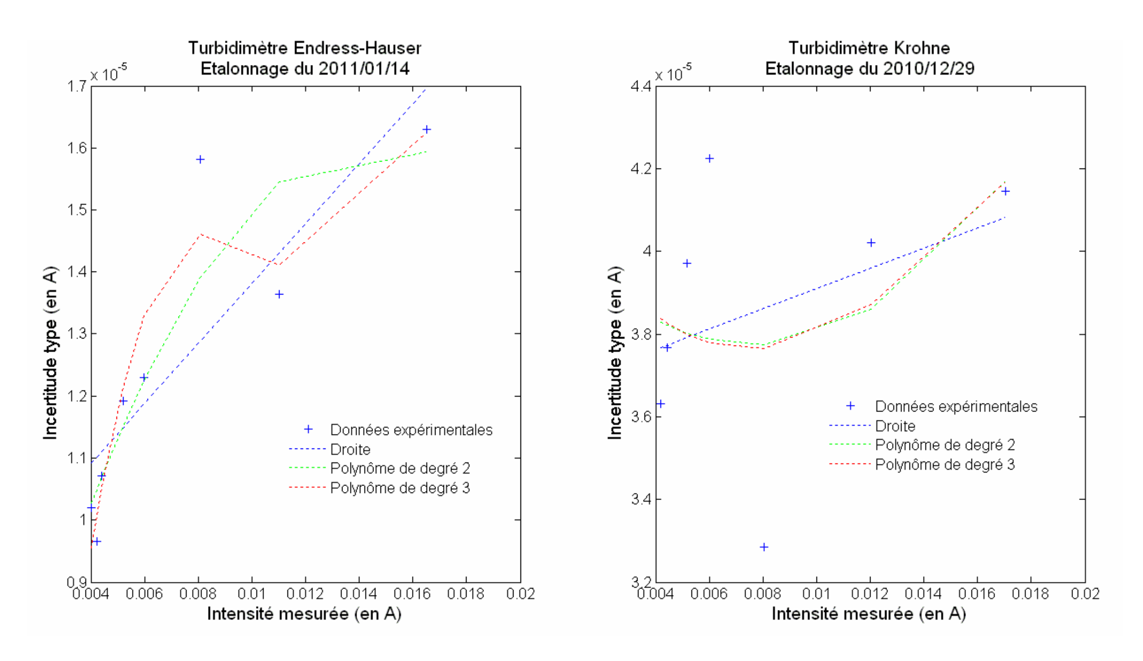


Figure II-17 : Corrélation entre les incertitudes types et les valeurs d'intensité 4-20 mA

Bien qu'aucune campagne d'étalonnage n'ait été mise en œuvre pour le s::pectrolyser, la sonde UV 254+ et le Kajaani TS, une étude similaire a été développée pour ces capteurs lors des campagnes d'échantillonnage détaillées ci-après.

Sur la base de ces études et dans toute la suite de ce mémoire, les incertitudes sur les intensités enregistrées ont été évaluées soit (i) par une fonction de type polynomiale (de degré maximal égal à 3) avec les valeurs d'intensités, soit (ii) par l'incertitude type liée à l'intensité la plus proche étudiée lors des étalonnages ou des campagnes d'échantillonnages.

Sur la Figure II-17, si l'intensité enregistrée par le turbidimètre Endress-Hauser (à gauche) vaut 0.009 A, l'incertitude type est prise égale à 1.45 10^{-5} A (lecture sur la courbe rouge). Pour le turbidimètre Krohne (à droite) où aucune corrélation satisfaisante n'a été trouvée, l'intensité de 0.009 A est située entre des intensités de 0.008 et 0.011 A. L'intensité la plus proche est 0.008 A et l'incertitude type associée à la valeur mesurée est égale à 3.3 10^{-5} A.

Une démarche légèrement différente a été appliquée pour le spectromètre UV/Visible (voir C.2.3.B).

C.2.2. CAMPAGNES D'ECHANTILLONNAGE

Afin d'établir les relations entre les grandeurs mesurées par les capteurs et les concentrations, plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été réalisées à l'aide d'un préleveur automatique et réfrigéré American Sigma 900 à l'entrée de la station d'épuration de Fontaines-sur-Saône : quatre pour les eaux de temps sec et trois pour les eaux de temps de pluie. Le Tableau II-4 résume les caractéristiques des différentes campagnes d'échantillonnage.

Date du début	Nombre de prélèvement(s) par heure	Nombre d'échantillons récoltés	Temps Sec (TS) / Temps de Pluie (TP)
2011_01_15 00h	1	24	24 TS
2011_01_18 00h	1	24	24 TS
2011_01_23 00h	1	24	24 TS
2011_05_03 02h	1	22	22 TS
2011_10_25 10h	1	24	12 : TS / 12 : TP
2011_12_07 05h	1	24	9 : TS / 15 : TP
2012_02_24 02h45	1.33-	23	6 : TS / 17 : TP

Tableau II-4 : Récapitulatif des campagnes d'échantillonnage réalisées

Les échantillons de la dernière campagne (Tableau II-4) ont été prélevés toutes les 45 minutes contrairement aux autres campagnes durant lesquelles les échantillons ont été prélevés toutes les heures. Ce choix pour la dernière pluie a été dicté par les prévisions météorologiques : pluie d'une durée assez courte.

Dans la suite de ce mémoire, les campagnes d'échantillonnage sont regroupées en trois catégories :

- Temps sec, correspondant aux 94 échantillons des quatre premières campagnes,
- Temps de pluie, correspondant aux 44 échantillons TP des trois dernières campagnes,
- Globalité, correspondant à tous les échantillons (165).

L'identification des échantillons de temps de pluie des trois dernières campagnes a été réalisée par l'exploitant de la station d'épuration compte-tenu de son expérience sur la station d'épuration.

Les analyses physico-chimiques des MES et des DCO brutes et dissoutes ont été réalisées au laboratoire, selon les protocoles normalisés décrits ci-après.

L'ensemble de la description est basée sur un échantillon d'eaux usées d'un volume égal à 1L. Pour chacune des analyses, les opérations sont effectuées trois fois (triplicats) afin d'estimer au mieux la valeur moyenne de l'échantillon et l'incertitude type sur cette valeur moyenne.

C.2.2.A. POUR LES MATIERES EN SUSPENSION

Les matières en suspension sont mesurées selon la méthode normalisée NF EN 872 (2005). Le protocole d'analyse (Figure II-18) comporte six étapes :

1. Mise sous agitation de l'échantillon à une vitesse voisine de 800 tr/min,
2. Pesage sur balance OHAUS Advendturer Pro de trois filtres (Fioroni S.A., Microfibre de verre d = 47 mm) propres de masses m_{P1}, m_{P2} et m_{P3} d'une maille voisine de 0.45 µm et installation des filtres sur le système d'aspiration,
3. Prélèvement, avec une éprouvette, de trois sous échantillons de volumes V_1, V_2 et V_3,
4. Filtration des trois sous échantillons,
5. Mise à l'étuve des trois filtres, à 105°C pendant 2h,
6. Pesage des trois filtres chargés de masses m_{S1}, m_{S2} et m_{S3}.

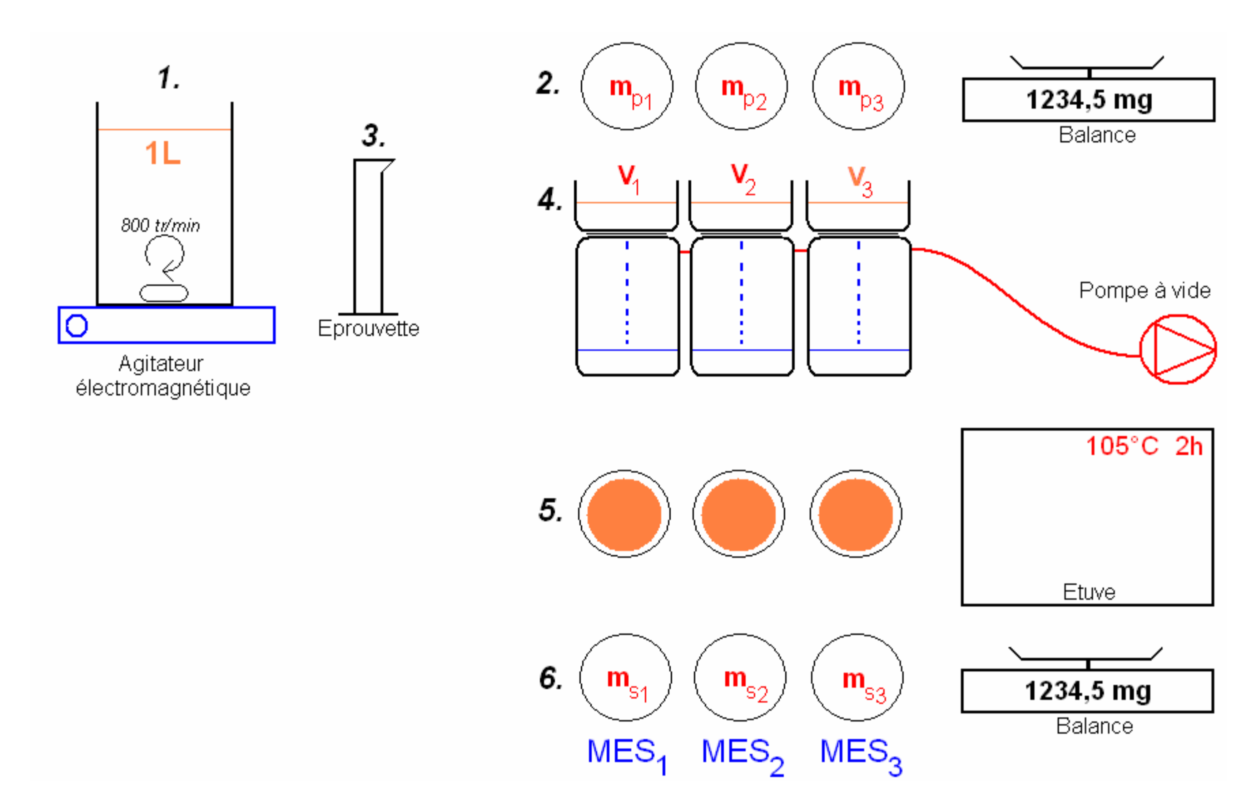


Figure II-18 : Principe de la mesure des MES par triplicats

Ainsi, la concentration en MES d'un sous échantillon *i* peut être calculée par l'Equation II-20.

$$MES_i = \frac{(m_{Si} - m_{Pi})}{V_i} \qquad \text{Eq. II-20}$$

Avec : - MES_i, la concentration en MES du sous échantillon *i* (en mg/L),
- m_{Pi}, la masse du filtre propre pour le sous échantillon *i* (en mg),
- m_{Si}, la masse du filtre chargé pour le sous échantillon *i* (en mg),
- V_i, le volume du sous échantillon *i* pris dans l'échantillon initial (en L).

L'incertitude type associée à la valeur de MES_i peut être estimé par l'Equation II-21.

$$u(MES_i) = \sqrt{\left[\frac{u^2(m_{Si})}{V_i^2} + \frac{u^2(m_{Pi})}{V_i^2}\right]^2 + u^2(V_i)\cdot\left[\frac{(m_{Pi} - m_{Si})}{V_i^2}\right]^2} \quad \text{Eq. II-21}$$

Avec : - $u(MES_i)$, l'incertitude type associée à la concentration en MES_i (en mg/L),
- $u(m_{Pi})$, l'incertitude type associé au mesurage de masse du filtre propre (égale à 0.03 mg, due à la précision d'affichage de la balance : 0.1 mg),
- $u(m_{Si})$, l'incertitude type associé au mesurage de masse du filtre chargé (égale à 0. 03 mg, due à la précision d'affichage de la balance : 0.1 mg),
- $u(V_i)$, l'incertitude type liée au mesure du volume V_i (égale à 0.0003 L, due à la précision de lecture sur l'éprouvette graduée : 0.001 L).

C.2.2.B. POUR LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE

Il existe deux méthodes pour la mesure de la demande chimique en oxygène : la méthode normalisée NF T90-101 (2001) et la méthode en microtubes Dr. Lange et normalisée ISO 15705 (2002), toutes deux basées sur le même principe (Dembélé, 2010). En effet, ces méthodes diffèrent seulement par les quantités de réactifs utilisées et la méthode de mesure (titrage pour la méthode normalisée, photométrie pour la micro-méthode Lange).

La micro-méthode Dr. Lange, présentée ci-après, a été utilisée dans le cadre de ces travaux pour l'analyse de la DCO brute et dissoute (sur les filtrats issus de l'analyses des MES).

Cette méthode comporte cinq étapes (Figure II-19 pour la DCO brute, Figure II-20 pour la DCO dissoute) :

1. Passage au mixeur Ultra-Turrax T25 de l'eau usée brute (Figure III-8) ou préparation des filtrats (Figure III-9),
2. Prélèvement à l'aide d'une pipette Hach Lange BBP 065 1 – 5 mL de 2 mL de l'échantillon et homogénéisation des tubes de réactifs Hach Lange LCK 314 (15 – 150 mg/L) et 514 (100 – 2 000 mg/L),
3. Injection du prélèvement dans le tube de réactifs et homogénéisation,
4. Mise des tubes au thermostat Hach Lange LT200 à 148°C pendant 2h,
5. Homogénéisation à chaud des tubes contenant les réactifs et l'échantillon, refroidissement des tubes jusqu'à température ambiante puis lecture sur photomètre Hach Lange DR 2800.

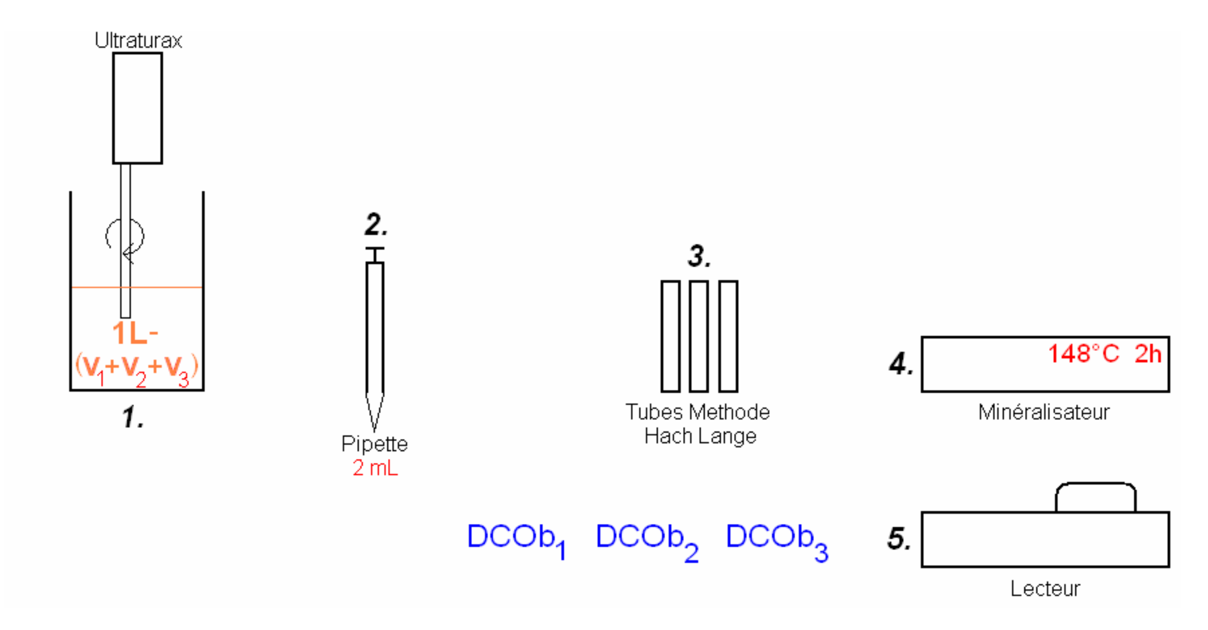


Figure II-19 : Principe de la mesure des DCO brutes par triplicats

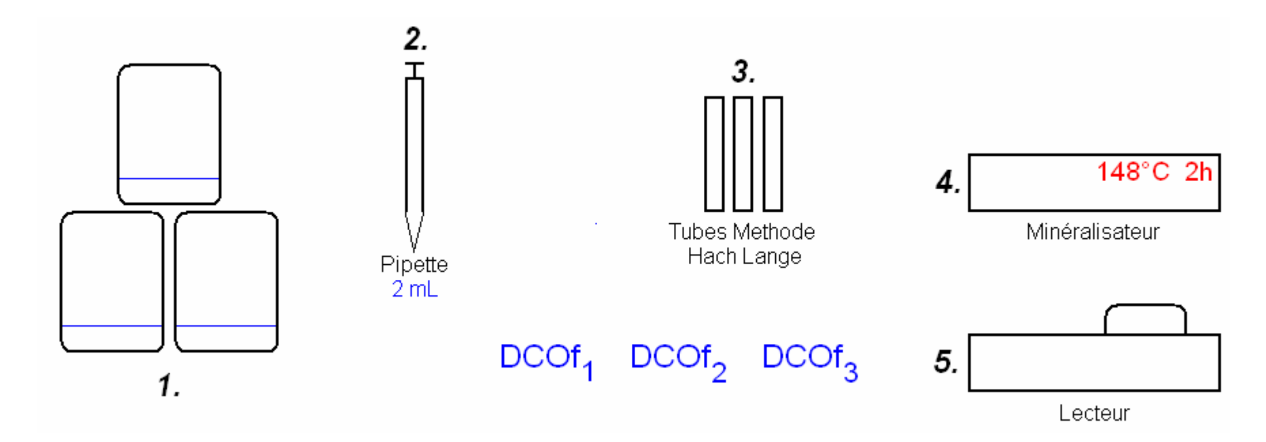


Figure II-20 : Principe de la mesure des DCO dissoutes par triplicats

Pour chaque échantillon *i*, les concentrations en DCO brute et dissoute sont calculées par la moyenne de trois lectures pour les tubes contenant respectivement l'eau usée brute et le filtrat.

L'incertitude type sur chaque valeur de DCO peut être approchée par l'Equation (II-22) empirique utilisée par Torres (2008).

$$u(DCO_i) = 4.384111 - 8.966 \cdot 10^{-3} \cdot DCO_i + 1.3 \cdot 10^{-5} \cdot DCO_i^{\,2} \qquad \text{Eq. II-22}$$

Le Tableau II-5 résume les concentrations des différentes campagnes d'échantillonnage. Les résultats complets sont donnés en Annexe N°2.

Campagnes d'échantillonnage	Indicateur	Minimum (mg/L)	Médiane (mg/L)	Moyenne (mg/L)	Maximum (mg/L)
Temps sec	MES	26.3	162.7	169.8	838.3
	DCOb	91.6	316.0	354.2	1 309.7
	DCOf	30.6	85.8	114.7	282.7
Temps de pluie	MES	56	153.75	169.3	401.7
	DCOb	73.8	248.5	251.8	581.5
	DCOf	26.1	51.2	57.2	160.3
Globalité	MES	26.3	188.3	194	838.3
	DCOb	91.6	504.3	401.6	1 309.7
	DCOf	30.6	168	159.8	282.7

Tableau II-5 : Récapitulatif des concentrations lors des campagnes d'échantillonnage

Les valeurs des concentrations mesurées sur les échantillons sont à peu près conformes à celles de la bibliographie (Tableaux I-4 et I-6). La plage des DCO brutes semble bien couverte (entre 91.6 et 1 309.7 mg/L). Sur les échantillons prélevés, les concentrations en MES n'excèdent pas 838.3 mg/L.

Les 179 analyses effectuées par l'exploitant de la station d'épuration (MES et DCO brute) entre les mois de janvier 2009 et janvier 2012 confirment que nos échantillons couvrent globalement la gamme prévisible des concentrations en entrée de station (concentrations mesurées sur des échantillons instantanés et fournies par la station d'épuration de Fontaines-sur-Saône) :

- MES : minimum : 85, médiane : 209, moyenne : 236 et maximum : 924 mg/L,
- DCO brute : minimum : 163, médiane : 413, moyenne : 415 et maximum : 809 mg/L.

C.2.3. DETECTION D'OUTLIERS

C.2.3.A. EXTENSION DE LA METHODE PROPOSEE PAR TORRES (2008)

La méthode proposée par Torres (2008), initialement développée pour trois valeurs (MES, DCO totale et turbidité) a été étendue sans modification particulière à d'autres jeux de données.

Parallèlement aux analyses physico-chimiques présentées au paragraphe B.2.2.A, les grandeurs délivrées par les capteurs ont été mesurées pour chacun des échantillons. En effet, pour chaque échantillon, 60 valeurs d'intensités 4-20 mA pour les turbidimètres, pH-mètre et conductimètre et une dizaine de spectres UV/visibles ont été enregistrés. Le nombre de spectres enregistrés, plus faible que pour les autres capteurs, est dû au fait que l'intervalle de temps entre deux mesures sur le spectromètre est au minimum de 15 secondes alors qu'il n'est que d'une seconde pour les autres capteurs.

Une fois les analyses effectuées et l'ensemble des données acquises, il est nécessaire d'identifier et de supprimer les valeurs atypiques (outliers) : échantillon aux caractéristiques atypiques pouvant correspondre à un évènement non courant dans le réseau d'assainissement (rejet industriel, présence de particules non usuelles), à des erreurs lors des analyses physico-chimiques, à des effets de matrices, etc.

Afin d'identifier ces échantillons suspects, deux méthodes ont été utilisées : l'extension de la méthode de détection d'outliers (Torres, 2008) et une autre, spécifique aux données spectrales basée sur l'influence d'un échantillon sur les calculs des coefficients des régressions PLS.

Pour les données fournies par les turbidimètres, le conductimètre et le pH-mètre, la méthode développée par Torres (2008) a été étendue à sept variables : turbidités Endress-Hauser et Krohne, pH et conductivité Yokogawa, MES, DCO brutes et dissoutes. Deux détections d'outliers ont été effectuées pour chacun des ensembles d'échantillons : une sur les données brutes (intensités enregistrées) et une autre sur les grandeurs physiques après correction d'étalonnage. Pour la sonde EFS, cette méthode a été appliquée avec les intensités.

Cette méthode comporte trois étapes :

1. Elimination des valeurs aberrantes dans les triplicats des analyses physico-chimiques. Les trois valeurs de MES, pour un même échantillon, sont comparées les unes aux autres avec le test sur les écarts (Equation I-6). Au sein d'un triplicat, si une des valeurs n'est pas concordante avec les deux autres, elle est supprimée. Si les trois valeurs ne sont pas concordantes, l'échantillon est supprimé. L'opération est répétée pour les DCO brute et dissoute. La valeur moyenne de la concentration *P* et l'incertitude type liée à cette valeur sont calculées par les Equations II-23 et II-24.

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{K} P_i}{K} \qquad \text{Eq. II-23}$$

$$u(P) = \sqrt{\frac{1}{K^2}\sum_{i=1}^{K} u^2(P_i) + \frac{1}{4} t^2{}_{(0.975,K-1)} \cdot \sigma^2\left(P_{[1:1:K]}\right)} \qquad \text{Eq. II-24}$$

Avec : - P, la concentration P (MES, DCO brute ou dissoute) (en mg/L),
- P_i, la valeur de la concentration pour le réplicat i (en mg/L),
- K, le nombre de valeurs conservées pour un réplicat (3 ou 2),
- $u(P_i)$, l'incertitude type sur la concentration du réplicat i (en mg/L),
- t, le coefficient de Student à $K-1$ degrés de liberté,
- σ^2, la variance des K concentrations P_i pour un même échantillon (en mg^2/L^2).

Le premier terme de l'Equation II-24 est dû à l'incertitude analytique sur chacun des réplicats et le second terme est un facteur d'élargissement pour tenir compte de l'hétérogénéité du tirage des trois sous-échantillons parmi une infinité de sous-échantillons possibles.

Le calcul des intensités ou des grandeurs physiques moyennes et des incertitudes types liées à ces valeurs a été effectué par des équations similaires aux Equations II-23 et II-24 avec les 60 valeurs enregistrées par chacun des capteurs pour chacun des échantillons.

A la fin de cette première étape, les deux 7-uplets suivants sont conservés, pour les échantillons ayant *à minima* deux valeurs semblables pour chacun des indicateurs :

- $(MES, DCO_b, DCO_f, T_H, T_K, pH, C)$,
- $(u(MES), u(DCO_b), u(DCO_f), u(T_H), u(T_K), u(pH), u(C))$.

Pour la sonde EFS, les 5-uplets suivants sont conservés :

- $(MES, DCO_b, DCO_f, EFS_{254}, EFS_{560})$,
- $(u(MES), u(DCO_b), u(DCO_f), u(EFS_{254}), u(EFS_{560}))$.

2. Suppression des valeurs trop incertaines. A cette étape, si les incertitudes types relatives sont plus grandes que des seuils limites fixés, l'échantillon est supprimé. Les valeurs des seuils appliquées sont égales à *(i)* 10 % pour les MES, *(ii)* 20 % pour les DCO brutes et dissoutes et *(iii)* 5 % pour les données fournies par les capteurs.

3. Application de la méthode de détection d'outliers basée sur la distance de Mahalanobis (présentée dans la partie « Outils mathématiques »). L'algorithme FAST-MCD (Torres, 2008) est utilisé dans le contexte illustré sur la Figure II-21.

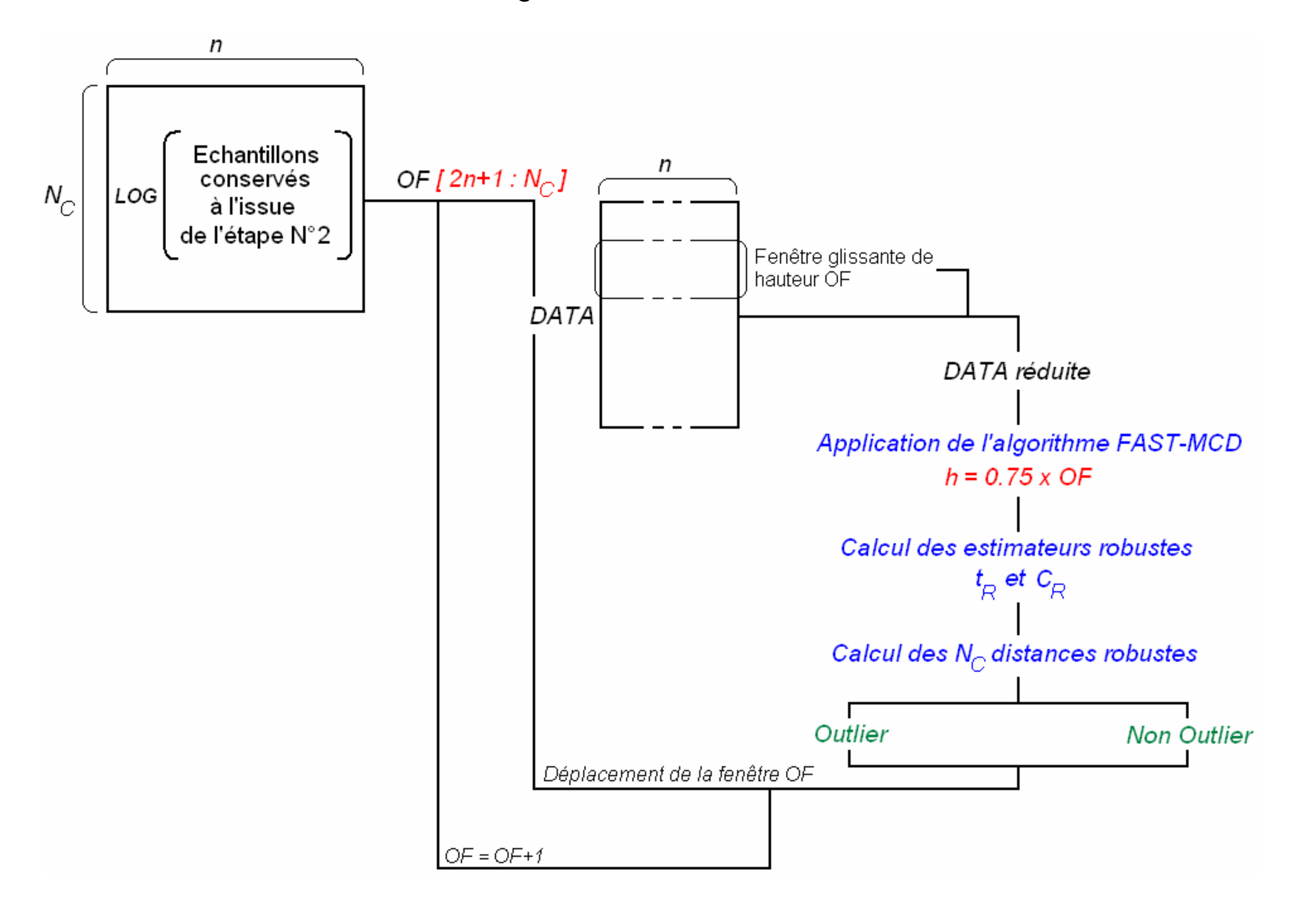


Figure II-21 : Utilisation de l'algorithme FAST-MCD au cours de l'étape 3

Sur les N_C *n*-uplet restant à la fin de l'étape 2, la recherche d'outliers est faite sur une fenêtre glissante d'ouverture *OF* et de taille variable comprise entre *2.n+1* et N_C. Pour chaque valeur de *OF* et pour chaque positionnement de cette fenêtre dans la matrice (N_C, *n*), les échantillons *i* satisfaisant l'Equation II-25 sont considérés comme outliers.

$$RD_i^{\ 2} > \chi_{0,95;n}^{\ \ 2}$$ Eq. II-25

Lorsque toutes les ouvertures et positionnements des fenêtres ont été testés, un échantillon *i* est considéré comme outlier si il l'est dans plus de 95 % des ensembles testés (Torres, 2008).

Les Figures II-22 et respectivement II-23 illustrent les éliminations des outliers (étoiles rouges) et les échantillons conservés (carrés noirs) à l'issue de la troisième étape pour les données d'intensités et respectivement les données converties en grandeurs physiques.

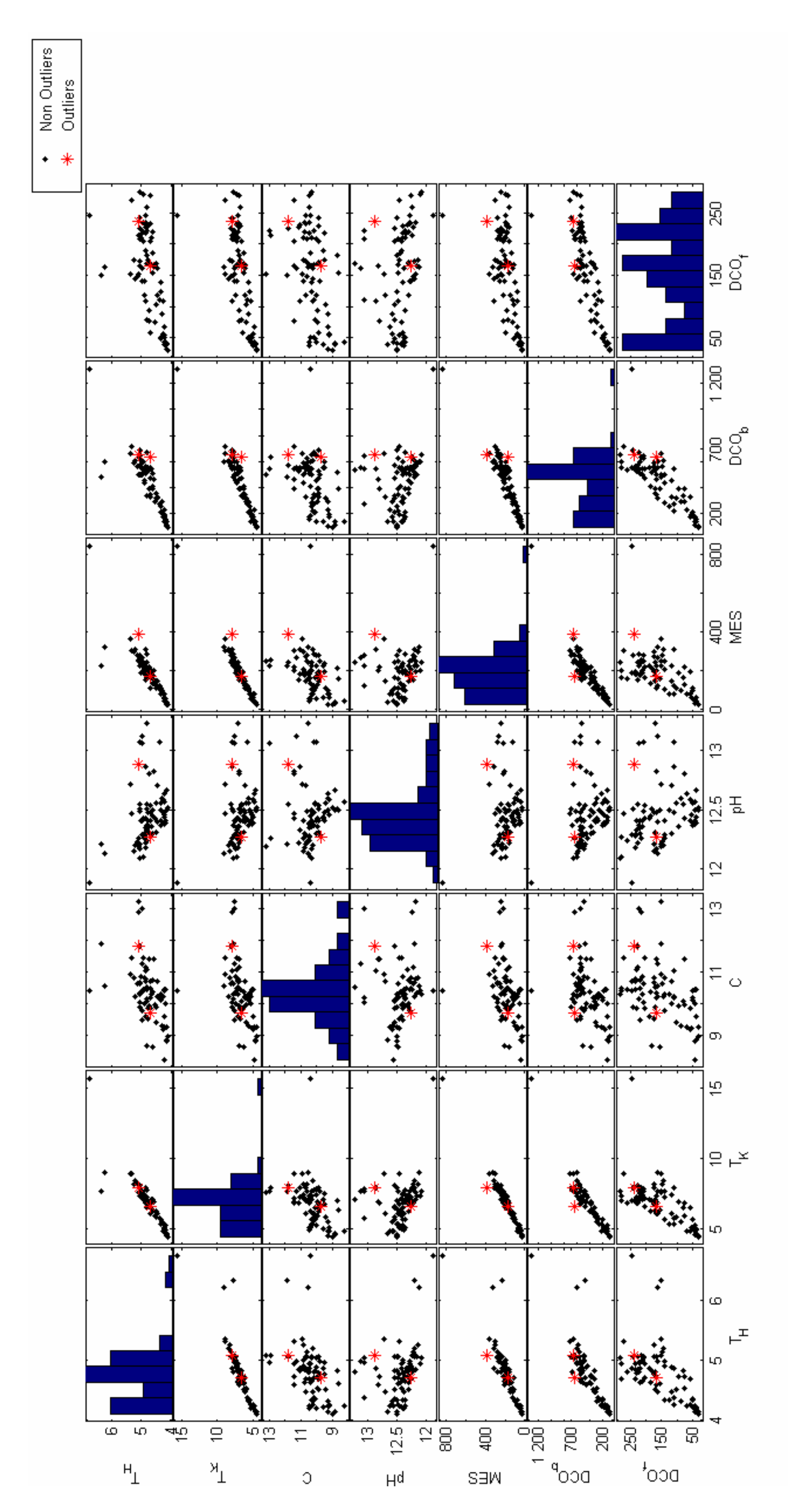


Figure II-22 : Echantillons retenus (en noir) et non retenus (en rouge) à la fin de la dernière étape dans le cas des données d'intensités 4-20 mA

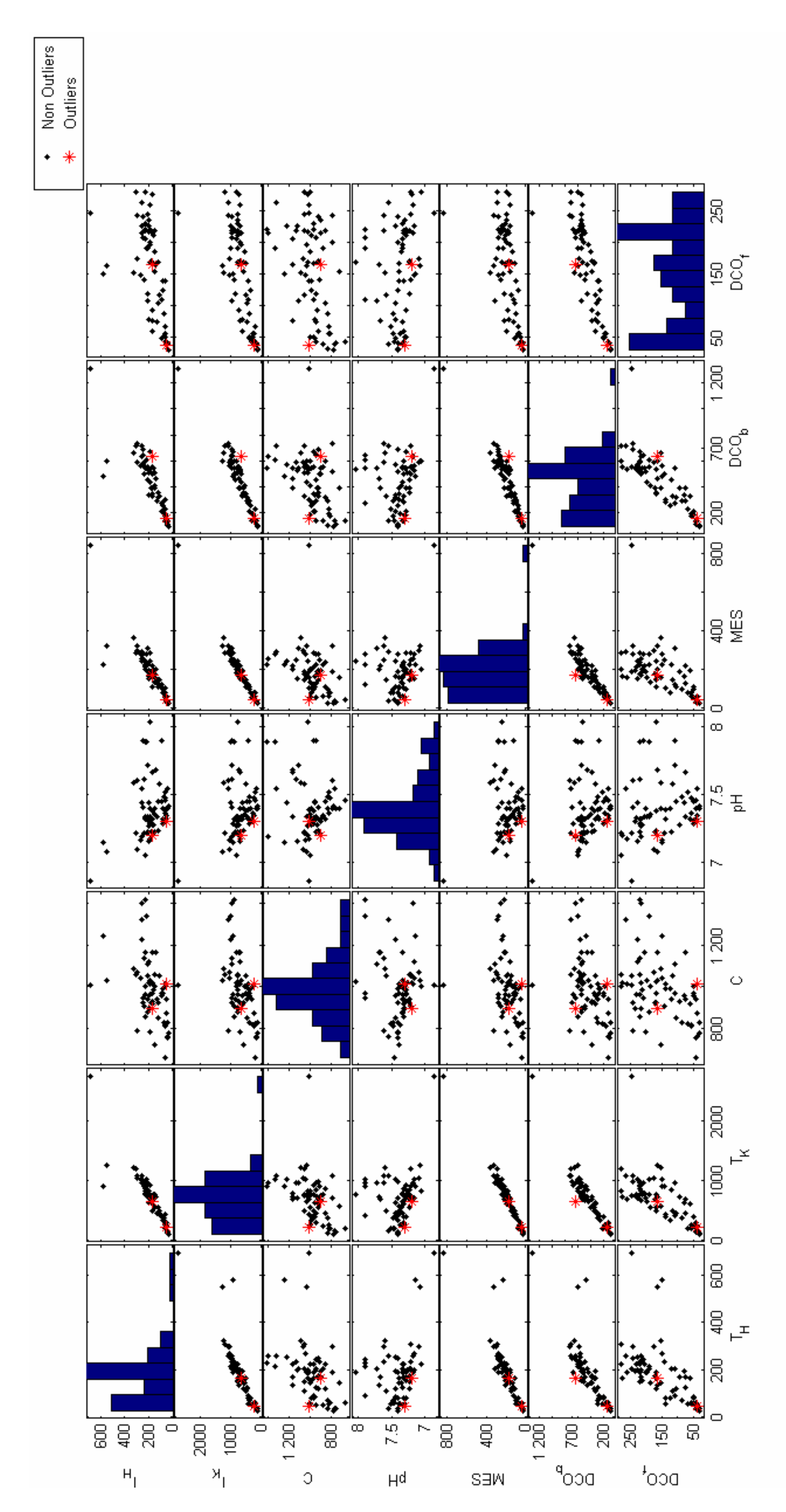


Figure II-23 : Echantillons retenus (en noir) et non retenus (en rouge) à la fin de la dernière étape dans le cas des grandeurs physiques (NTU, µS/cm et pH)

Lorsque les intensités sont utilisées (Figure II-21), 81 échantillons sont conservés à l'issue de la seconde étape. Parmi ces 81, deux (en rouge) répondent à l'Equation II-25 dans plus de 95 % des ensembles testés. Pour les grandeurs physiques (Figure III-22), 70 échantillons ont été conservés à la fin de la seconde étape et un seul a été en plus éliminé à la dernière étape.

Pour la sonde EFS (Figure II-24), cette méthode a été appliquée pour un jeu de 47 échantillons et en utilisant les intensités 4-20 mA enregistrées par la chaîne de mesure.

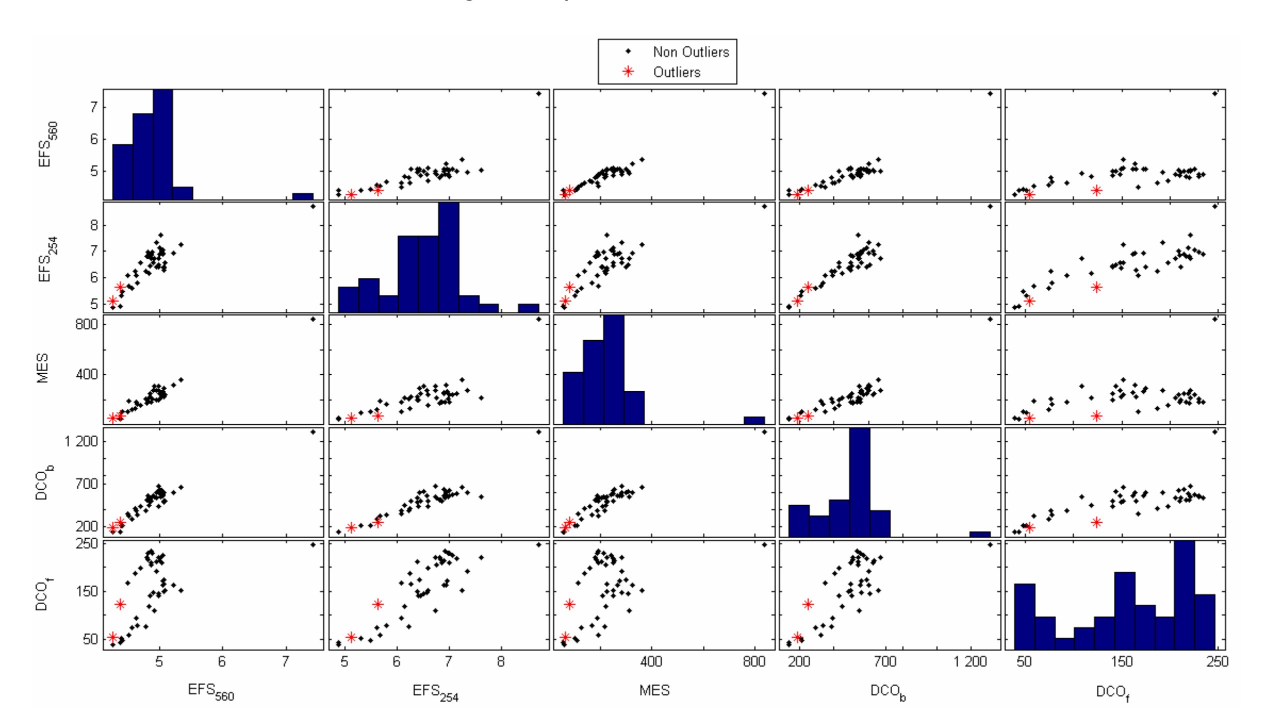


Figure II-24 : Echantillons retenus (en noir) et non retenus (en rouge) pour la sonde EFS

Pour les sept échantillons utilisés pour la recherche des fonctions de régression entre le Kajaani TS et les concentrations en MES, DCO brutes et filtrées, aucune détection d'outliers n'a été mise en place : le nombre d'échantillons n'était pas suffisant pour appliquer la méthode proposée.

C.2.3.B. NOUVELLE METHODE POUR LES DONNEES SPECTRALES

Pour les données spectrales UV-visible, la détection d'outliers a lieu en deux étapes : *(i)*, pour un même échantillon, élimination des spectres aberrants éventuels, *(ii)*, identification du spectre le plus représentatif et *(iii)*, identification des échantillons outliers dans l'ensemble des échantillons disponibles.

Pour chacun des échantillons, parmi l'ensemble des spectres mesurés (généralement 10), une méthode basée sur l'analyse de la profondeur de données et la distance euclidienne a permis la sélection du spectre le plus représentatif de l'ensemble, la suppression des spectres considérés comme outliers et le calcul des incertitudes types liées au spectre représentatif retenu :

a. Pour chacun des $N_{SPECTRES,i}$ spectres, la distance euclidienne moyenne (Equation II-26a) par rapport aux autres spectres est calculée. Si cette distance euclidienne notée DE_j pour le spectre *j* satisfait l'Equation II-26b, ce spectre est considéré comme outlier (Figure II-25). Les spectres considérés comme outliers sont supprimés. La valeur 3 dans l'Equation II-26b a été déterminée par des essais successifs sur l'ensemble des échantillons de temps sec.

$$DE_j = \frac{1}{N_{SPECTRE,i}} \sqrt{\sum_{i=1}^{n_X} \left(Abs_{j,i} - Abs_{k \neq j,i}\right)^2} \qquad \text{Eq. II-26a}$$

$$DE_j > 3 \cdot mediane\left(DE_{[1:1:N_{SPECTRES,i}]}\right) \qquad \text{Eq. II-26b}$$

Avec : - $Abs_{j,i}$, l'absorbance à la longueur d'onde d'indice *i* pour le spectre *j*,
- $Abs_{k \neq j,i}$, l'absorbance à la longueur i du spectre k différents du spectre j,
- n_X, le nombre de longueurs d'onde d'un spectre.

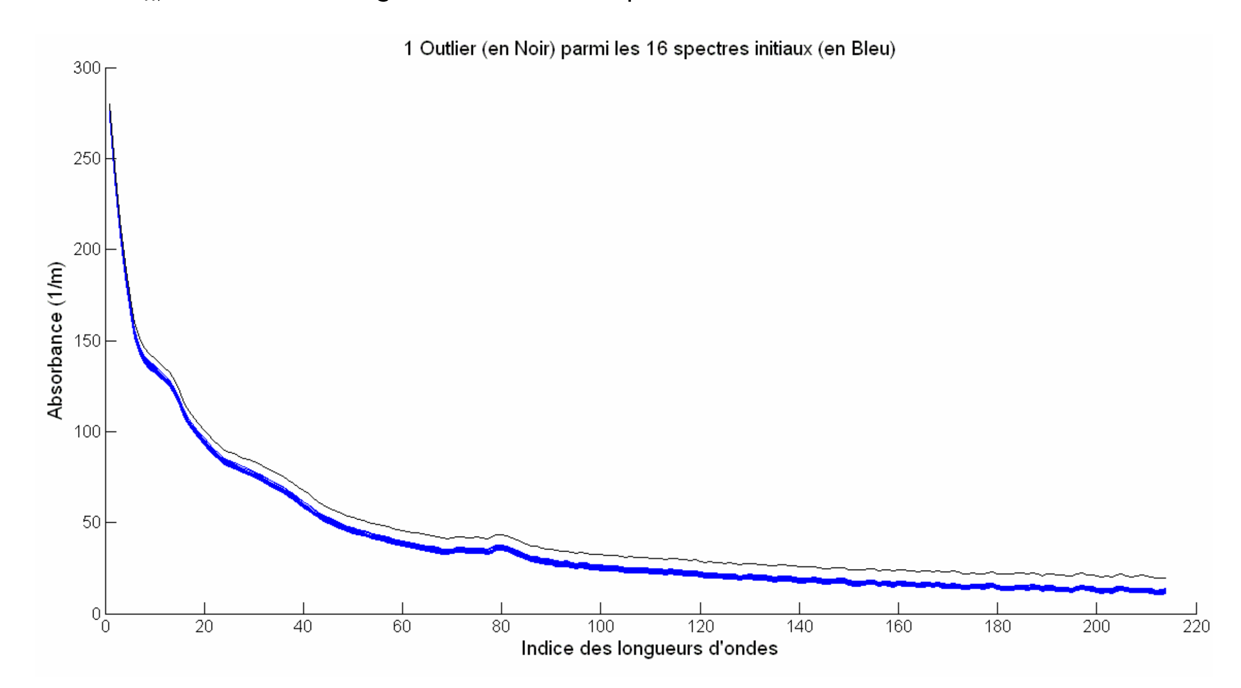


Figure II-25 : Spectres retenus (en bleu) et non retenu (en noir) pour un échantillon donné

b. Pour les N_R spectres retenus à l'issue de l'étape *a*, le plus représentatif est conservé (Figure II-27). L'identification de ce spectre, noté *R*, est faite en s'inspirant du concept de la profondeur de données (présenté dans le chapitre « Outils mathématiques »).

Cette méthode simple (Figure II-26) a été conçue pour rechercher le spectre situé le plus au centre de la distribution. Pour chaque spectre d'indice *i* parmi les N_R disponibles, la position du spectre *i* est comparée à celle des autres pour les n_X longueurs d'onde mesurées.

Pour chaque longueur d'onde *k* du spectre *i* :
- les spectres ($j \neq i$) situés au dessus (L_1), en dessous (L_3) ou au même niveau (L_2) sont comptabilisés,
- la différence entre le nombre de spectre(s) situé(s) au dessus et le nombre de spectre(s) situé(s) en dessous est stockée dans le vecteur ***Diff***,
- le nombre de spectres égaux est conservé dans le vecteur ***Egal***.

Cette opération est répétée pour toutes les longueurs d'onde et les N_R spectres (création des matrices ***DIFF*** et ***EGAL***). Les informations sont ensuite sommées dans les vecteurs S_{DIFF} et S_{EGAL}.

Finalement, pour identifier le spectre représentatif, le minimum de S_{DIFF} est recherché. Si plusieurs indices répondent positivement à cette recherche, celui qui offre le maximum de S_{EGAL} est choisi. Un exemple de spectre le plus représentatif est illustré sur la Figure II-27.

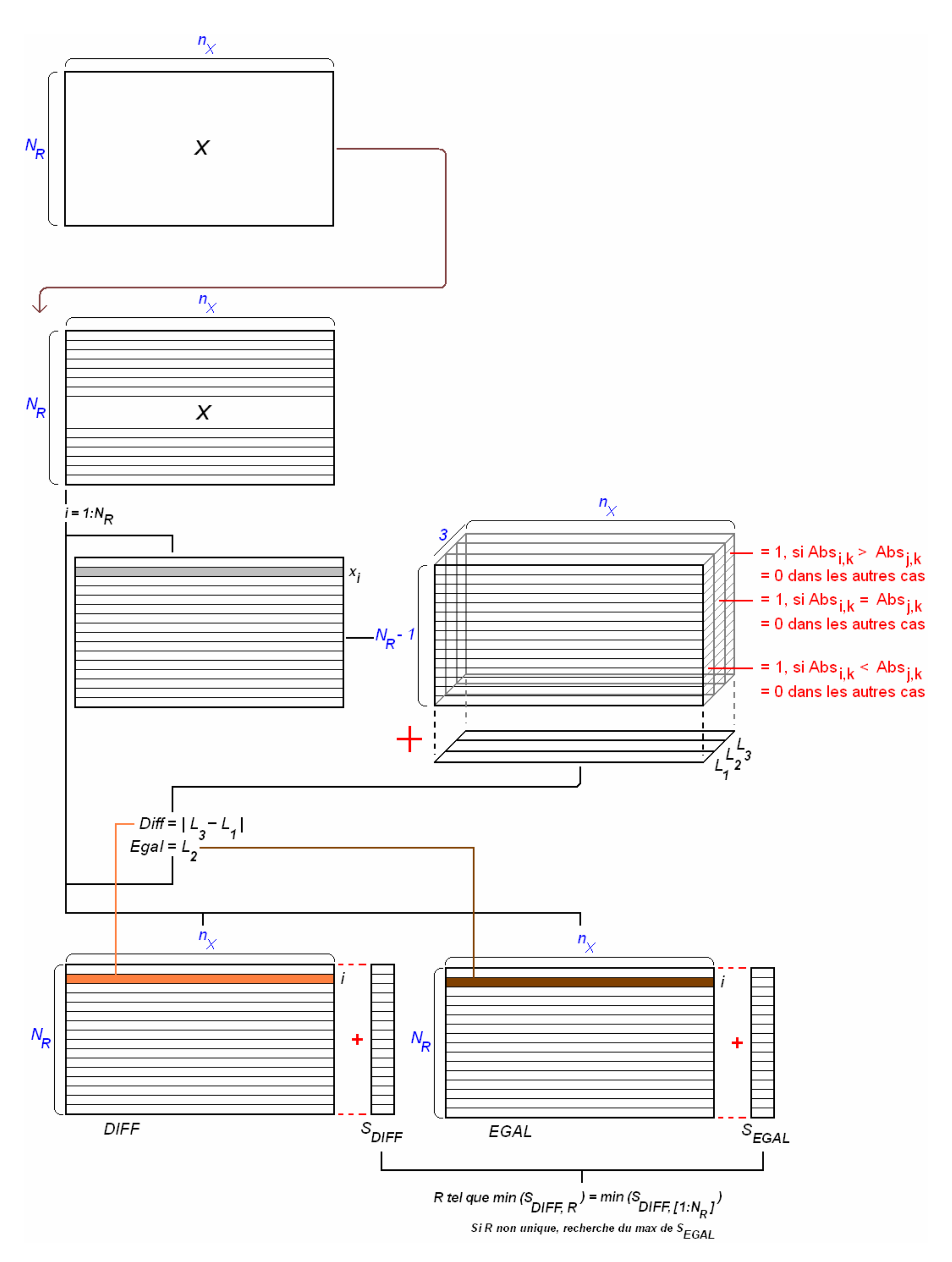


Figure II-26 : Principe de la recherche du spectre le plus représentatif

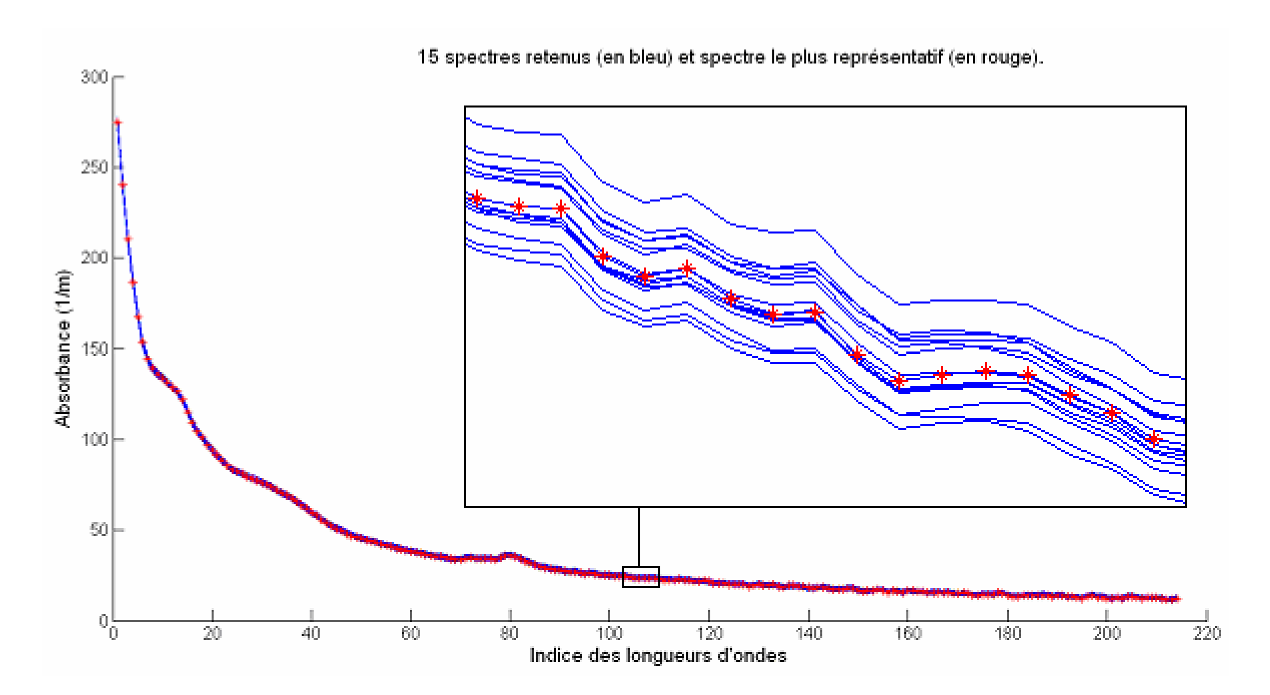


Figure II-27 : Spectre sélectionné (en rouge) parmi les 15 spectres retenus (en bleu) pour un échantillon

c. La dernière étape consiste à calculer les incertitudes types des N_{LO} absorbances du spectre représentatif en modifiant légèrement le calcul de l'écart-type (Equation II-27) :

$$u(Abs_k) = \sqrt{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq R}}^{N_R} \left(Abs_{k,i} - Abs_{k,R}\right)^2} \qquad \text{Eq. II-27}$$

Avec : - $u(Abs_k)$, l'incertitude type sur l'absorbance d'indice k (en m^{-1}),
- N_R, le nombre de spectres retenus à l'étape a,
- $Abs_{k,i}$, l'absorbance à la longueur d'onde d'indice k pour le spectre i (en m^{-1}),
- $Abs_{k,R}$, l'absorbance à la longueur d'onde d'indice k pour le spectre retenu R (en m^{-1}).

A la fin de cette étape, chaque échantillon est associé à un spectre représentatif R et les incertitudes types de chacune des absorbances sont estimées.

La seconde étape est destinée à éliminer les outliers dans chacun des trois ensembles d'échantillons. Deux méthodes ont été mises en œuvre en parallèle pour cette recherche :

a. L'extension de la méthode basée sur la distance de Mahalanobis. Cette fois-ci, la méthode en trois étapes décrite pour les données de turbidités, pH et conductivité a été appliquée sur les 217-uplets suivants :

- $\left(MES, DCO_b, DCO_f, Abs_1, Abs_2, ..., Abs_{214}\right)$,
- $\left(u(MES), u(DCO_b), u(DCO_f), u(Abs_1), u(Abs_2), ..., u(Abs_{214})\right)$.

b. Une seconde méthode présentée sur la Figure II-28 est basée sur l'influence d'un échantillon sur l'estimation des coefficients des régressions PLS. Elle comporte cinq étapes :

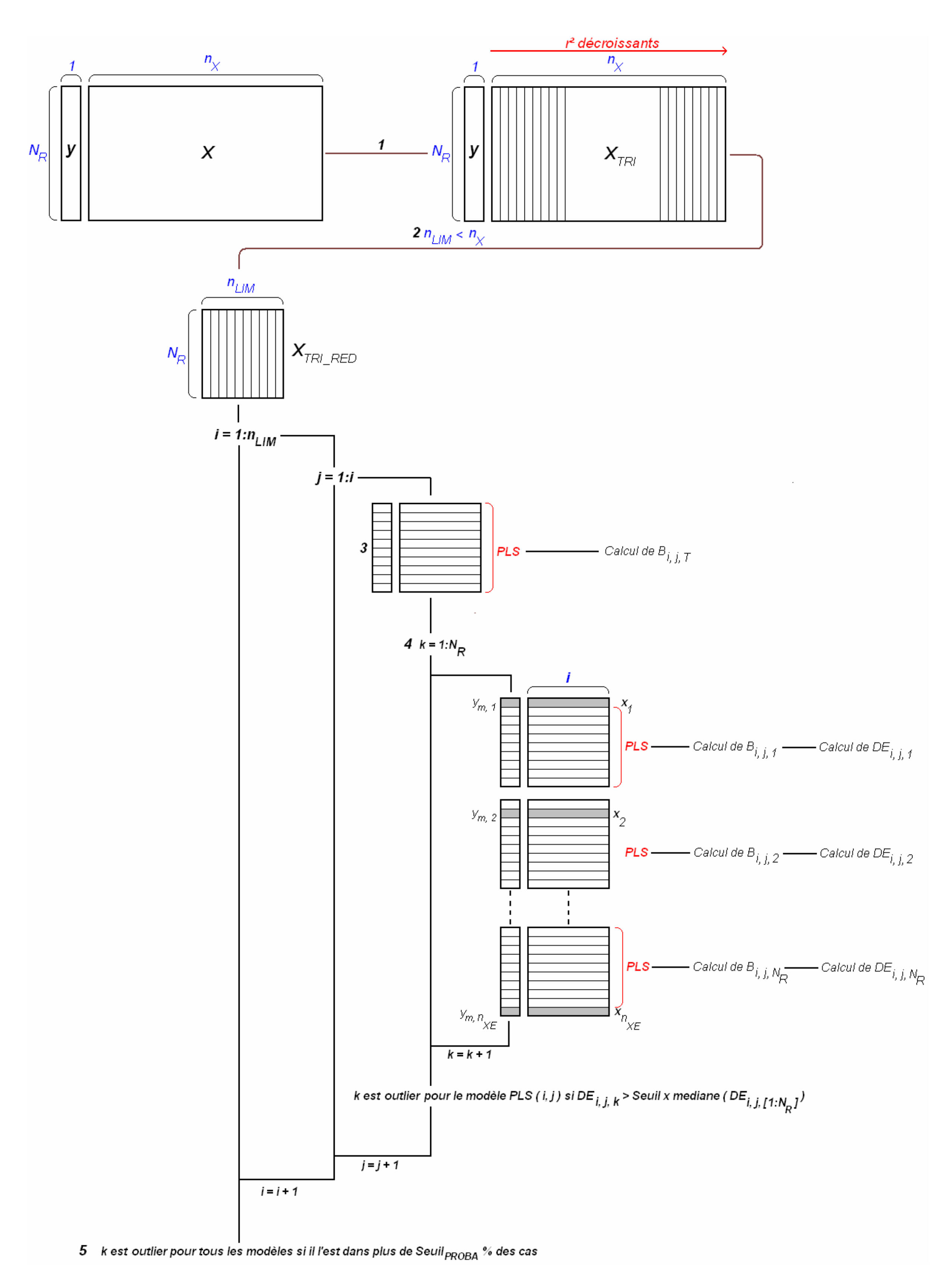


Figure II-28 : Principe de la méthode de détection d'outliers (Distance Euclidienne) pour les données spectrales (schéma inspiré de Dos Santos Climaco Pinto, 2009)

1. Pour un ensemble de N_R d'échantillons conservés et pour un indicateur donné, les n_X longueurs d'onde (vecteurs colonnes de la matrice $\boldsymbol{X}$) sont triés par coefficients de corrélation r^2 décroissants : la matrice $\boldsymbol{X}$ contenant les spectres devient $\boldsymbol{X}_{TRI}$.

2. Le nombre de longueurs d'onde utilisées n_{LIM} pour le calcul est réduit à 30 afin de réduire le temps de calcul. De plus, dans la bibliographie (Tableaux I-11a et 11b), les modèles PLS proposés par les auteurs ne contiennent jamais plus de 10 longueurs d'onde. La détection d'outliers est ainsi effectuée uniquement pour le nombre maximal de longueurs d'onde susceptibles d'être utilisées pour le calcul des modèles de régression. La matrice contenant les spectres devient $\boldsymbol{X}_{TRI_RED}$.

3. Tous les modèles PLS *(i, j)* sont ensuite calculés. Pour chacun des modèles PLS (*i*, *j*), les coefficients $\boldsymbol{b}_{i,\,j,\,T}$ sont calculés avec la totalité des échantillons.

4. Le calcul est réitéré en enlevant l'échantillon *k*, on obtient ainsi les coefficients $\boldsymbol{b}_{i,\,j,\,k}$.

L'influence de l'échantillon *k* est évaluée par le calcul de la distance euclidienne $DE_{i,\,j,\,k}$ (Equation II-28) entre les vecteurs $\boldsymbol{b}_{i,\,j,\,T}$ et $\boldsymbol{b}_{i,\,j,\,k}$.

$$DE_{i,j,k} = \sqrt{\sum_{l=1}^{i} \left(b_{i,j,T,l} - b_{i,j,k,l}\right)^2} \qquad \text{Eq. II-28}$$

Pour le modèle *PLS(i, j)*, l'échantillon *k* est considéré comme outlier si l'Equation II-29 est vérifiée.

$$DE_{i,j,k} > Seuil_{MEDIANE} \cdot median\left(DE_{i,j,[1:N_R]}\right) \qquad \text{Eq. II-29}$$

La valeur de $Seuil_{MEDIANE}$ a été empiriquement fixée, par essais successifs, à 3.

5. Finalement, pour l'ensemble des modèles testés (entre *1* et n_{LIM} longueurs d'onde et *1* et n_{LIM} vecteurs latents), un échantillon *k* est considéré comme probable outlier s'il est outlier dans plus de $Seuil_{PROBA}$ % des modèles. La valeur de $Seuil_{PROBA}$ a été fixée à 50 %. Ce seuil a été choisi graphiquement (Figure II-29).

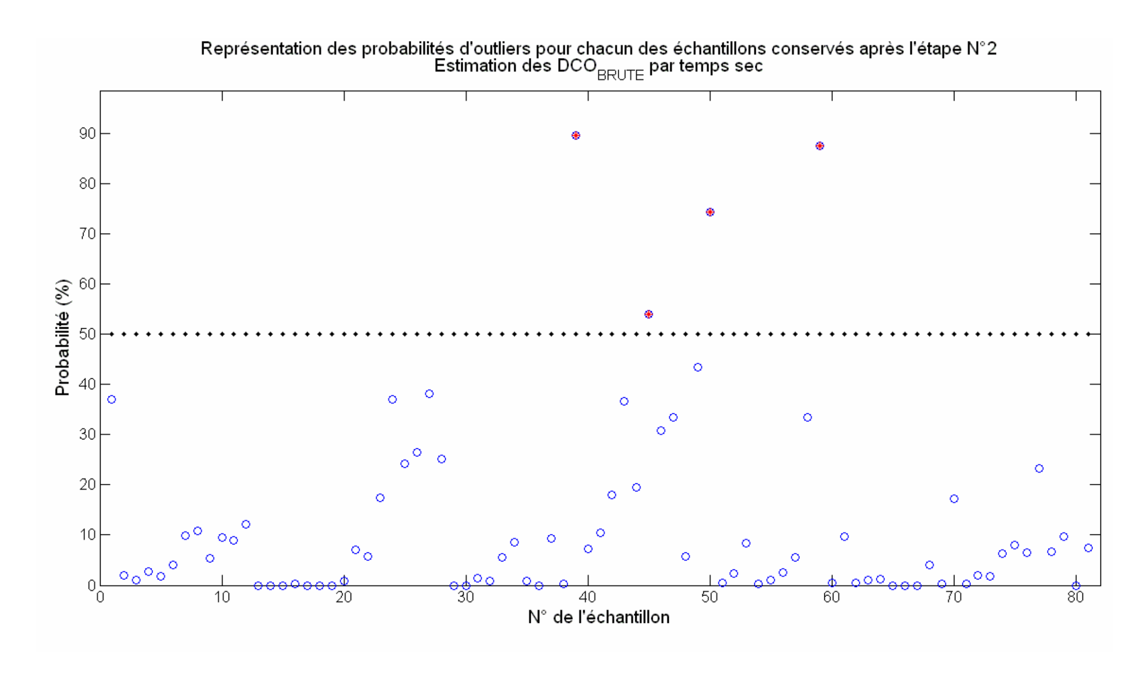


Figure II-29 : Représentation des probabilités d'outlier pour chacun des échantillons

Sur la Figure II-29, les probabilités qu'un échantillon, conservé après la suppression des échantillons trop incertains (étape N°2), soit outlier pour l'ensemble des modèles testés sont représentées

(cercle bleu). Le $Seuil_{PROBA}$ est représenté par les points noirs (ligne horizontale à 50 %). Les échantillons présentant des probabilités supérieures à ce seuil ont été supprimés (étoiles rouges).

Cette méthode, contrairement à celle utilisant la distance de Mahalanobis, est spécifique à chaque indicateur de charge polluante et est insensible à la distribution des valeurs ***y*** et des colonnes de la matrice ***X***.

C.2.4. CALCULS DES FONCTIONS DE REGRESSION

C.2.4.A. AMELIORATIONS APPORTEES A LA METHODE PLS

Des modifications ont été apportées pour améliorer la méthode telle que proposée initialement par Torres (2008), notamment pour limiter la surdétermination des modèles par les données de calage et le nombre de longueurs d'onde prises en compte.

Afin d'éliminer la sélection de modèles surdéterminés (i.e. ayant plus de coefficients que d'échantillons disponibles N_E pour l'étalonnage), les nombres maxima de longueurs d'onde N_{VI_MAX} et de vecteurs latents N_{VL_MAX} utilisables ont été pris égaux à N_E-*1*. Cette limitation a également permis de réduire sensiblement le temps de calcul.

L'évaluation des performances des modèles PLS par les valeurs de *RMSE* pour les jeux d'étalonnage et de vérification est sensible aux jeux choisis. Pour un ensemble (N, n_x+1) d'échantillons disponibles, le test des nombreuses combinaisons réalisables (Equation II-30, en choisissant N_E et N_V tels que $N_E + N_V = N$) est difficilement réalisable : par exemple, pour N_E fixé à 60 et un seul tirage de 60 échantillons parmi 90, le temps de calcul sur un PC récent est d'environ 30 minutes.

L'Equation II-30 permet de calculer le nombre de tirages possibles de N_E échantillons parmi N, N_E variant de *1* à *N-1* :

$$N_{CR} = \sum_{N_E=1}^{N-1} \frac{N!}{(N - N_E)! \times N_E!} \qquad \text{Eq. II-30}$$

Avec N_{CR} le nombre de combinaisons réalisables.

Pour N = 90, le nombre de combinaisons réalisables est supérieur à 10^{27}.

Dans le cadre de cette thèse, le rapport N_E/N a été fixé à 2/3, valeur communément utilisée dans la bibliographie (Kohavi, 1995). En réutilisant l'exemple précédent, le couple (N, N_E) vaut (90, 60). Dans ce cas là, il existe plus de 6 10^{23} combinaisons possibles pour les jeux d'étalonnage et de vérification. Il est inenvisageable de tester toutes ces combinaisons. Pour cette raison, pour chaque ensemble d'échantillons, 100 combinaisons prises au hasard sont testées afin de choisir un jeu représentatif parmi les jeux testés (Figure II-30).

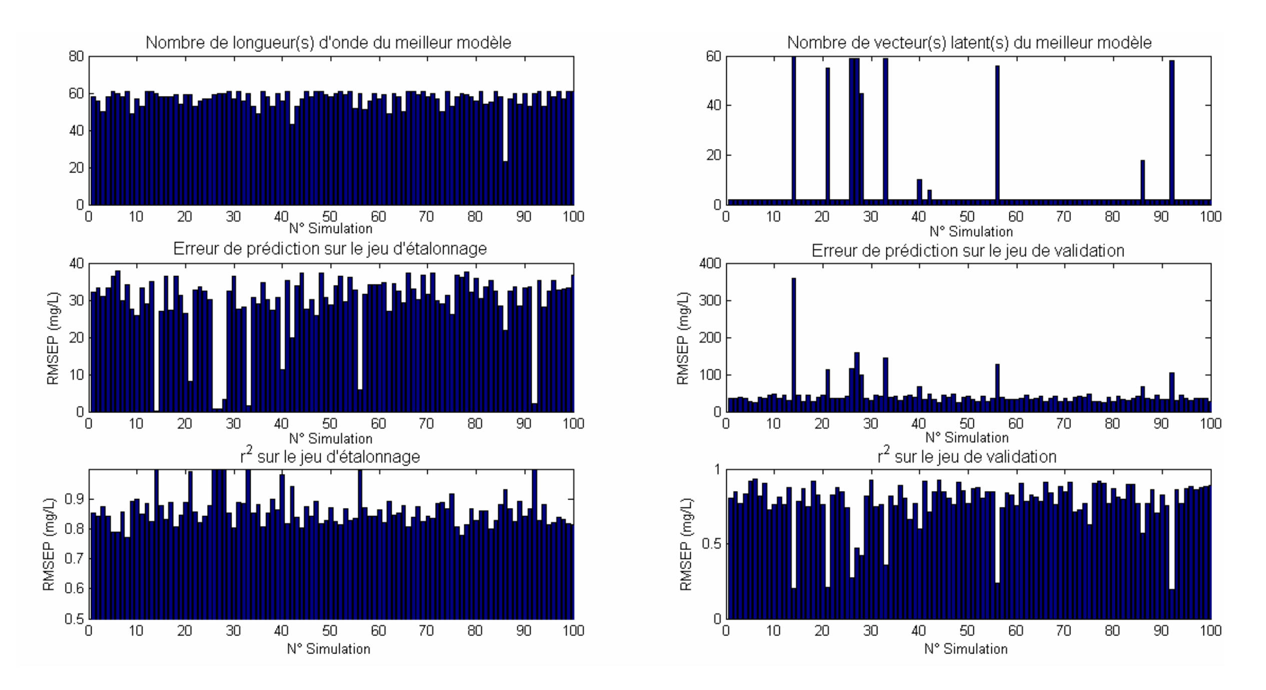


Figure II-30 : Performances de 100 combinaisons pour les modèles PLS (MES, temps sec)

Sur la Figure II-30, 100 jeux d'étalonnage (comprenant 62 échantillons) et 100 jeux de validation (comprenant 31 échantillons) ont été testés. Les caractéristiques des meilleurs modèles (i.e. présentant le *PRESS* minimum pour le jeu d'étalonnage) sont répertoriées : nombre de variables indépendantes (N_{VI} longueurs d'onde), nombre de vecteurs latents (N_{VL}), *RMSE* et coefficients de corrélations (r^2) pour les jeux d'étalonnage et de vérification.

Après une analyse graphique, un jeu représentatif doit avoir les caractéristiques suivantes : N_{VI} compris entre 50 et 60, N_{VL} égal à 1, *RMSE* pour le jeu d'étalonnage compris entre 25 et 35 mg/L, *RMSE* pour le jeu de vérification compris entre 30 et 50 mg/L, r^2 pour le jeu d'étalonnage compris entre 0.8 et 0.9 mg/L, r^2 pour le jeu de validation compris entre 0.8 et 0.9 mg/L.

Sur cet exemple, quelques combinaisons semblent excessivement performantes pour le jeu d'étalonnage et simultanément relativement mauvaises pour le jeu de vérification. C'est pour éviter ces combinaisons atypiques que l'étude de 100 combinaisons est mise en place pour choisir une combinaison satisfaisante, mais non nécessairement optimale.

La représentativité des 100 tirages aléatoires parmi l'ensemble des combinaisons possibles peut être discutée. Compte tenu du temps de calcul nécessaire pour tester l'ensemble des combinaisons et des 39 essais réalisés (15 pour le temps sec, 9 pour le temps de pluie et 15 pour l'ensemble des échantillons), il était impossible de tester l'ensemble des tirages possibles.

Cette étude, dont le temps de calcul est de quelques heures pour le jeu de temps de pluie, de deux à trois jours pour le jeu de temps sec et de une à deux semaine(s) pour l'ensemble des échantillons, a été réalisée pour tous les indicateurs (MES, DCO brutes et filtrées) et tous les ensembles d'échantillons (bruts ou après application des méthodes de détection d'outliers).

Pour chacun des indicateurs et des ensembles, la combinaison représentative a été choisie par une analyse graphique et utilisée ultérieurement pour le calcul des modèles PLS.

D'autres modifications suggérées par Torres (2011) n'ont cependant pas apporté d'améliorations significatives en terme de précision et de rapidité de calcul : utilisation de l'algorithme SIMPLS (Torres, 2011) en lieu et place du NIPALS et classement des longueurs d'onde (lors de l'étape 2, Figure II-28) par le rapport r^2/p décroissant (en lieu et place du r^2), où p est la *p-value*.

Une dernière modification a été apportée pour limiter le nombre de longueurs d'onde des modèles PLS et, par conséquent, les rendre plus robustes en prédiction (c'est-à-dire réduire RMSE sur les

jeux de vérification). Sur la Figure II-30, le nombre de longueurs d'onde du meilleur modèle N_{VI_M} est parfois important (entre 50 et 60 pour l'exemple donné), deux méthodes ont été proposées pour limiter le nombre de longueurs d'onde. Ces méthodes ont été appliquées pour le meilleur modèle à N_{VL_M} vecteurs latents pour chacune des longueurs d'onde. Les deux méthodes sont fondées respectivement sur les principes suivants :

- un critère de pénalité (Aubin, 2011) sur les longueurs d'onde (Equation II-31) :

$$PRESS_{PENALISE} = PRESS \cdot N_{VI}^{\alpha} \qquad \text{Eq. II-31}$$

Avec : - $PRESS_{PENALISE}$, le *PRESS* modifié par le critère de pénalité (en mg/L),
- N_{VI}, le nombre de longueurs d'onde du modèle,
- α, un coefficient adimensionnel compris entre 0 et 10, avec un pas de variation égal à 0.0001.

Cette pénalité sur le nombre de longueurs d'onde a été appliquée afin de chercher des modèles moins précis (par rapport aux échantillons utilisés pour le calage des modèles) mais plus robustes.

L'application de cette méthode a été réalisée graphiquement (Figure II-31). Le nombre de longueur(s) d'onde du meilleur modèle (suivant le critère *PRESS*) est représenté suivant la valeur du coefficient α utilisé. Si un palier apparaît, le modèle correspondant à ce palier (N_{VI_PALIER} et N_{VL_PALIER}) peut être considéré comme un modèle dégradé (pour la qualité de prédiction sur le jeu d'étalonnage) mais plus robuste.

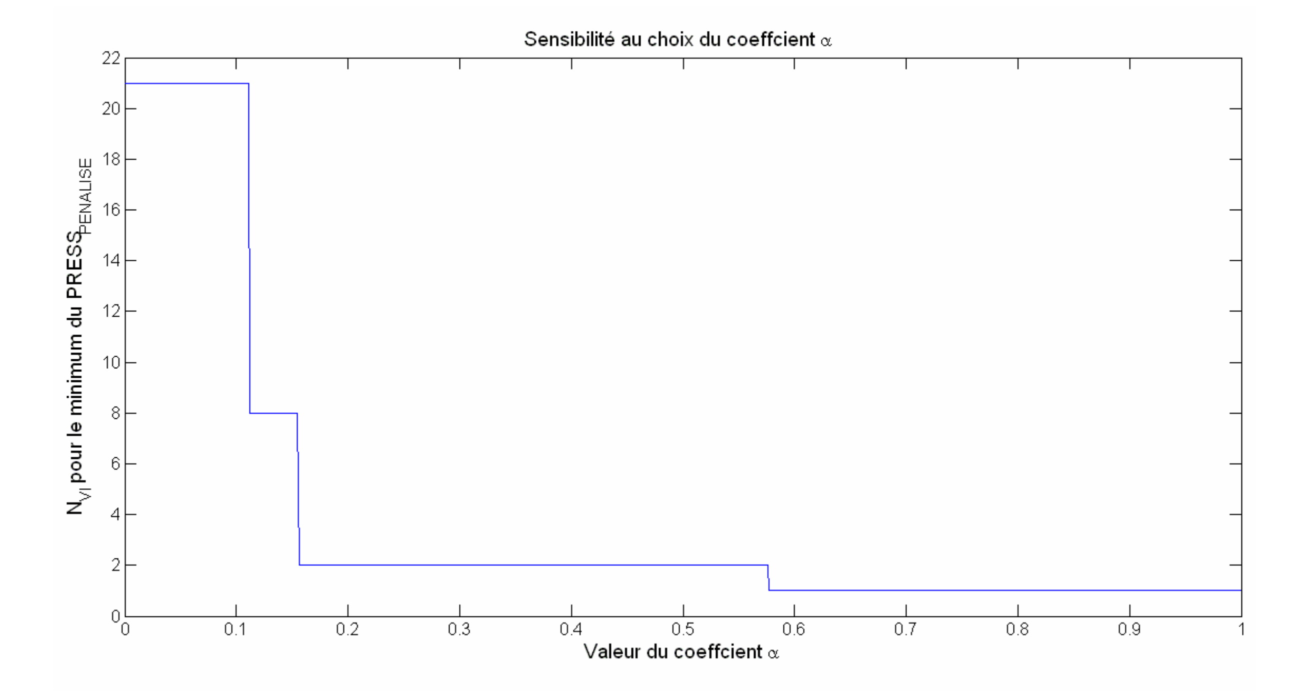


Figure II-31 : Identification de modèles PLS dégradés par la méthode du critère de pénalité

Sur la Figure II-31, le meilleur modèle sans critère de pénalité (α = 0) est un modèle à 21 longueurs d'onde. L'application de cette méthode permet d'identifier deux paliers : un à 8 longueurs d'onde et un second à 2. Finalement, si α devient trop grand, une seule longueur d'onde est sélectionnée.

- un critère sur le gain de *PRESS* en fonction du nombre de longueurs d'onde. Si, au-delà de *k* longueurs d'onde, le gain relatif de *PRESS* apporté par la longueur d'onde *k+1* est inférieur à un seuil fixé (Equation II-32) le modèle à *k* longueurs d'onde est retenu.

$$100 \cdot \frac{(PRESS_{k+1} - PRESS_k)}{PRESS_k} < Seuil \qquad \text{Eq. II-32}$$

Avec : - $PRESS_k$ et $PRESS_{k+1}$, les valeurs de *PRESS* pour les modèles à *k* et *k+1* longueur(s) d'onde (en mg/L),
- Seuil, le seuil fixé (en %).

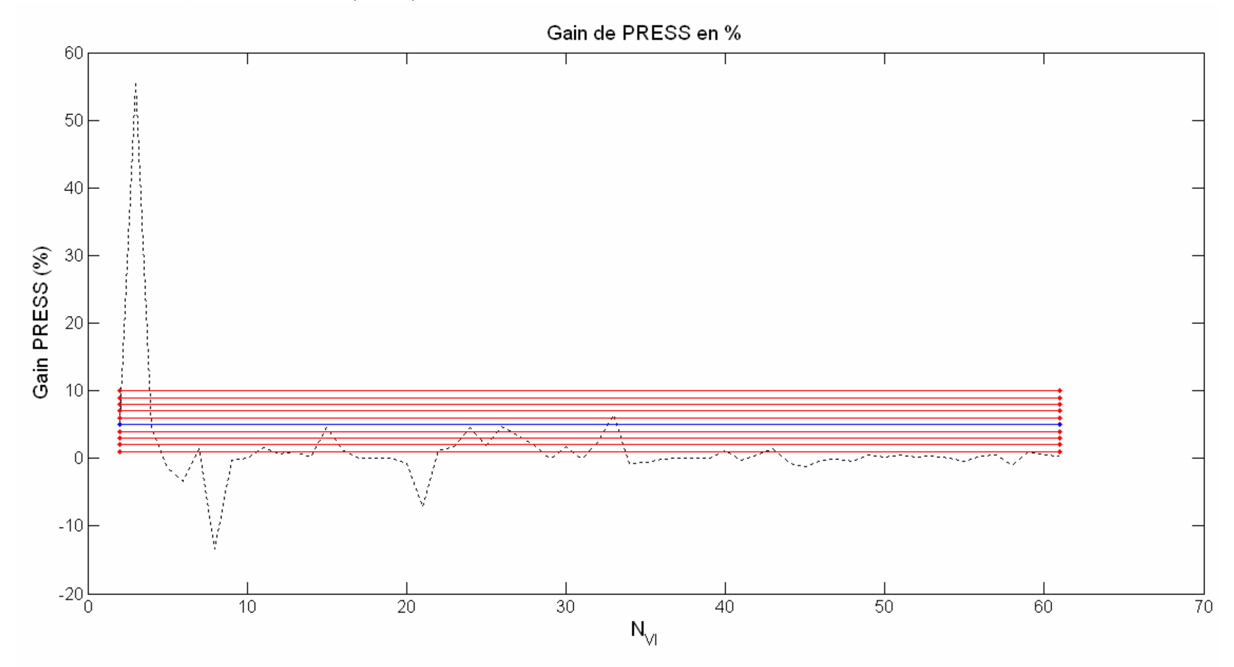


Figure II-32 : Identification des modèles dégradés par le critère du gain de PRESS

Sur la Figure II-32, le gain de *PRESS* en fonction du nombre N_{VI} est représenté ainsi que des seuils compris entre 1 et 10 % en rouge, celui à 5 % est représenté en bleu. L'identification des modèles dégradés est moins aisée qu'avec la première méthode. Les valeurs négatives du gain indiquent que l'ajout d'une longueur d'onde dégrade la qualité de prédiction du modèle sur le jeu d'étalonnage.

Les deux méthodes ont été testées pour chacun des ensembles d'échantillons et des indicateurs. Au fur et à mesure de l'utilisation, la première méthode a été préférée. Les modèles dégradés (présentés dans la partie résultats de ce chapitre) ont été identifiés par l'application du critère de pénalité.

Les méthodes PLS ont été uniquement utilisées pour identifier les nombres de longueurs d'onde offrant les modèles les plus robustes pour chacun des indicateurs, des ensembles d'échantillons et pour chacune des méthodes de détection d'outliers. Le calcul des coefficients a ensuite été effectué par la méthode de Williamson étendue à plusieurs variables (Equation II-33).

C.2.4.B. METHODE DE WILLIAMSON « ETENDUE »

La minimisation de la somme des écarts (Equation I-6) a été développée et utilisée uniquement pour une seule variable explicative. Elle peut cependant être facilement étendue, grâce aux algorithmes de minimisation et aux méthodes de Monte Carlo, à n'importe quelle fonction reliant une matrice de données $\boldsymbol{X}$, de taille (N, n_X), à un vecteur $\boldsymbol{y}$, de taille (N, 1), de grandeurs à expliquer.

La somme des écarts s'écrit alors selon l'Equation II-33.

$$S_{ETENDUE} = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \sum_{j=1}^{n_X} \left[\frac{1}{u^2(x_{j,i})} \cdot (X_{j,i} - x_{j,i})^2 \right] + \frac{1}{u^2(y_i)} \cdot (Y_i - y_i)^2 \right\} \qquad \text{Eq. II-33}$$

Cette extension de la méthode de Williamson a été utilisée pour l'estimation des concentrations à partir de *(i)* plusieurs capteurs ou *(ii)* plusieurs informations fournies par un même capteur. Une extension supplémentaire est a priori possible pour les cas où il y aurait plusieurs grandeurs à expliquer simultanément (matrice ***Y*** de taille (N, n_Y)), mais elle n'a pas été testée dans le cadre de ces travaux.

Cette méthode a été utilisée pour calculer des relations de différents types : polynôme jusqu'au troisième degré (Equations II-34a à c), modèles à plusieurs variables (Equations II-35a à d) et modèles PLS (Equation II-36) entre un indicateur P et des données X_i fournies par les capteurs.

P1 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + \varepsilon$$ Eq. II-34a

P2 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_1^{\ 2} + \varepsilon$$ Eq. II-34b

P3 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_1^{\ 2} + c_3 \cdot X_1^{\ 3} + \varepsilon$$ Eq. II-34c

T1 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_2 + \varepsilon$$ Eq. II-35a

T2 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_2 + c_3 \cdot X_1^{\ 2} + c_4 \cdot X_2^{\ 2} + c_5 \cdot X_1 \cdot X_2 + \varepsilon$$ Eq. II-35b

T3 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_2 + c_3 \cdot X_3 + \varepsilon$$ Eq. II-35c

T4 $$P = c_O + c_1 \cdot X_1 + c_2 \cdot X_2 + c_3 \cdot X_3 + c_4 \cdot X_1^{\ 2} + c_5 \cdot X_2^{\ 2} + c_6 \cdot X_3^{\ 2} + c_7 \cdot X_1 \cdot X_2 + c_8 \cdot X_1 \cdot X_3 + c_9 \cdot X_2 \cdot X_3 + + \varepsilon$$ Eq. II-35d

PLS (N_{VI},N_{VL}) $$P = c_O + \sum_{i=1}^{N_{VI}} c_i \cdot X_i + \varepsilon$$ Eq. II-36

Avec : - c_i, les coefficients (unités variables),
- ε, l'erreur résiduelle (en mg/L), définie à l'Equation I-2b.

C.2.5. EXPERIENCES REALISEES SUR LE BANC ET EXPLOITATION DES DONNEES

Afin d'évaluer la robustesse des méthodes et des modèles proposés pour évaluer en continu les concentrations, différents tests ont été réalisés : variations des concentrations, températures, couleurs, granulométries, densités et un test avec l'ajout de sédiments du bassin de rétention de Chassieu.

Ces expériences ont été conçues pour stresser les différents capteurs utilisés : couleur dans le visible pour l'UV-Probe 254+ et le s::pectrolyser, concentrations et températures pour étudier les dynamiques et les phénomènes de saturation (charge polluante élevée), granulométries pour l'ensemble des appareils optiques et les densités pour le Kajaani TS. Le test avec les sédiments de Chassieu a été réalisé pour travailler sur des particules réelles provenant d'un autre site.

Pour la mise en œuvre de ces essais, réalisés au premier semestre 2011 sur le banc expérimental (présenté dans le paragraphe B.1.1), des eaux usées et dopées ont été utilisées.

L'eau de base utilisée pour les tests provient du même site que les échantillons utilisés pour les campagnes de calage : l'eau prétraitée, à l'entrée de la station d'épuration de Fontaines-sur-Saône, prélevée 2 fois par semaine et par bâchée d'environ 400 L à 500 L à la sortie du module de prétraitement de la station d'épuration (dégrilleur, dessableur et dégraisseur). Ces tests, effectués au premier semestre 2011 (période anormalement sèche), ont toujours eu lieu avec des eaux de temps sec.

Les variations des différents paramètres ont été réalisées avec différents produits présentés ci-après. L'ajout de ces différents produits est à l'origine de changements de matrice des eaux usées, susceptibles d'interférer sur les résultats.

Pour chacune des phases de test, le banc a été utilisé en continu durant une à deux semaine(s). Des méthodes de filtrage des données enregistrées toutes les secondes lors de ces tests et de conversion des intensités en concentrations caractéristiques à partir des résultats (présentés dans le

paragraphe B.2 de la partie résultats) sont détaillées dans le paragraphe B.2.3.B : les concentrations, estimées par chacun des capteurs ou groupes de capteurs et leurs incertitudes types sont ainsi connues toutes les secondes. Les pollutogrammes obtenus sont à l'origine des résultats présentés dans le paragraphe B.3.

Durant ces essais, des échantillons ont été prélevés manuellement et des analyses en laboratoire (MES, DCO brutes et dissoutes) ont été effectuées par les méthodes présentées dans le paragraphe B.2.2.A de cette partie.

C.2.5.A. EXPERIENCES REALISEES SUR LE BANC

TEST DES VARIATIONS DES CONCENTRATIONS

Les tests sur les variations de concentrations ont eu lieu du 3 au 16 février 2011. Les augmentations des concentrations en MES et DCO brutes ont été faites par ajouts de boues (issues de la même station d'épuration et prélevée en sortie de l'épaississeur statique). Les diminutions des concentrations ont été faites par dilution avec de l'eau potable.

La vitesse des variations des concentrations (MES, DCO brutes et dissoutes) a été réglée par les volumes d'eau ou de boues apportées et par les débits injectés : injections rapides ou plus lentes de volumes variables d'eau potable ou de boues réalisées avec une pompe vide cave (pour l'eau potable) ou des eaux (pour les boues).

TEST DES VARIATIONS DE TEMPERATURE

Le but de ce test était d'étudier l'influence de variations de température, aussi rapides que possible, sur l'électronique des capteurs et les effets sur les compensations en températures (pH-mètre, conductimètre, etc.).

Les variations de températures effectuées entre le 24 février et le 9 mars 2011 se sont déroulées uniquement sur les eaux brutes, directement prélevées à la STEP. Pour refroidir les eaux, elles ont été placées plusieurs jours dans une chambre froide à 4°C. L'augmentation des températures a été plus difficile à mettre en œuvre : les effluents ont été chauffés (40 L à chaque fois) en utilisant un réchaud à essence.

TEST DES VARIATIONS DE COULEURS

Le but de cette expérience, réalisée du 12 au 24 mars 2011, était de tester l'influence de la coloration particulaire ou dissoute des eaux sur les mesures optiques utilisant des longueurs d'onde dans le visible (sonde UV 254+ et s ::pectrolyser). Ce test a été réalisé pour connaître la robustesse des méthodes développées sur des bassins versants où des activités industrielles (tanneries, teintureries, presse écrite, carrosseries, etc.) sont présentes.

L'ajout de particules de couleur a été effectué par l'ajout de craies (Giotto Robercolor, Craie ronde) réduite en poudre fine par un broyage manuel. L'ajout de coloration dissoute a été réalisé grâce à l'ajout d'encre d'imprimante (Encre Phoenix, HP 250 mL : Noir, Cyan, Magenta et Jaune).

TEST DES VARIATIONS DE LA GRANULOMETRIE

Le but de ce test effectué du 15 au 28 avril 2011 était d'évaluer l'influence de la taille des particules sur l'estimation des concentrations par mesure optique (turbidimètres Endress-Hauser, Krohne, sonde UV 254+ et s::pectrolyser).

Afin de varier les gammes granulométriques, de la terre de diatomées réduite en poudre avec un mixeur Ultra-Turrax T25 puis passée dans une tour de tamis a été utilisée. Les mailles des tamis utilisées sont les suivantes : 25, 60, 80, 100, 140, 160, 180, 200, 400, 500 et 1000 µm.

TEST DES VARIATIONS DE LA MASSE VOLUMIQUE

Les tests de variations de masse volumique, réalisés du 24 au 30 mai 2011, ont été mis en place pour tester l'influence de la masse volumique des particules sur la mesure par micro-onde du capteur Kajaani TS. Pour cela, des augmentations artificielles de la densité moyenne des particules ont été réalisées par l'ajout de billes de verre.

TEST AVEC LES SEDIMENTS DU BASSIN DE RETENTION DE CHASSIEU

Ce test a été mis en place du 25 au 30 juin 2011 pour utiliser des particules issues d'un réseau réel (celui de Chassieu). Au cours de ce test, les eaux brutes issues de la station d'épuration ont été dopées avec des particules prélevées dans les dépôts du bassin de rétention d'eaux pluviales ou diluées avec de l'eau potable.

C.2.5.B. PRETRAITEMENT DES DONNEES

Lors de ces différents tests, les données fournies par l'ensemble des chaînes de mesure gérées par Matlab ont été enregistrées avec un pas de temps d'une seconde. Pour la chaîne de mesure reliée au con::stat, l'intervalle entre deux mesures était d'une minute. Seules les données acquises via Matlab ont été prétraitées, hors ligne et a posteriori, en trois étapes :

1. Estimation des incertitudes types des intensités 4-20 mA mesurées soit par une fonction *g* (Equation II-19) ou par la recherche de l'incertitude type de l'intensité la plus proche dans les données des campagnes d'étalonnage ou d'échantillonnage.

2. Correction d'étalonnage. Les intensités enregistrées par les chaînes de mesure pour lesquelles nous disposions de solutions étalons commerciales (turbidimètres Endress-Hauser et Krohne, conductimètre et pH-mètre Yokogawa) ou d'une campagne d'étalonnage spécifique (débitmètre Endress-Hauser) ont été converties en grandeurs physiques via les fonctions *f* d'étalonnage (Equation II-16a et b). Les incertitudes types sur ces grandeurs physiques ont été systématiquement calculées.

3. Filtrage des données. Cette dernière étape consiste à identifier les valeurs potentiellement aberrantes et à filtrer le bruit dans les données. Ce filtrage a été mis en place pour deux raisons principales :

- tester un filtre simple pour les nouvelles versions des stations de mesure OTHU, si l'acquisition à la seconde est retenue pour les prochains dispositifs métrologiques,
- limiter l'impact du placement à différents endroits des capteurs (dans le circuit hydraulique) pour les calculs des taux de redondance entre les estimations faites par chacun des modèles.

Un filtre simple, constitué de quatre filtres numériques disposés en série, a été mis en place :

a. recherche des intensités inférieures à 4 mA ou supérieure à 20 mA. Ces intensités (correspondant à des erreurs sur la chaîne de mesure) et les valeurs qui découlent de ces données ont été supprimées.

b. application d'un filtre ébarbeur pour supprimer les artefacts. Le filtre ébarbeur remplace, dans une fenêtre glissante de demi-largeur O_{FB}, les k valeur(s) maximale(s) (respectivement minimale(s)) par la valeur juste inférieure (respectivement supérieure).

c. filtre de type médiane mobile. Ce filtre remplace, à un instant t, la valeur par la médiane des valeurs dans une fenêtre centrée de demi-largeur O_{FME}. Ce filtre a été mis en place afin de compléter le filtre ébarbeur (suppression d'éventuels artefacts restants) : le dernier filtre (d. moyenne mobile) sera moins influencé par des valeurs atypiques.

d. filtre de type moyenne mobile. Ce filtre remplace, à un instant *t*, la valeur par la moyenne des valeurs dans une fenêtre centrée de demi-largeur O_{FMO}.

La valeur de *k* a été fixée à 3 et les valeurs de O_{FB}, O_{FME}, et O_{FMO} ont été respectivement fixées à 10, 20 et 20 secondes. Ces valeurs ont été déterminées par des essais successifs réalisés pour différentes chaînes de mesures et à des instants pris au hasard dans les données disponibles. La Figure II-33 illustre la différence entre les données non filtrées et les données filtrées par ce dispositif.

Les trois derniers filtres ont été utilisés pour :

° identifier les artefacts dans les séries chronologiques (passage d'une particule, d'une bulle d'air, etc. au voisinage d'une cellule optique),
° lisser les données afin de réduire l'influence de la position des capteurs (en différents endroits du banc d'essai) lors des tests de redondance entre les capteurs (expliqués à la fin de ce paragraphe).

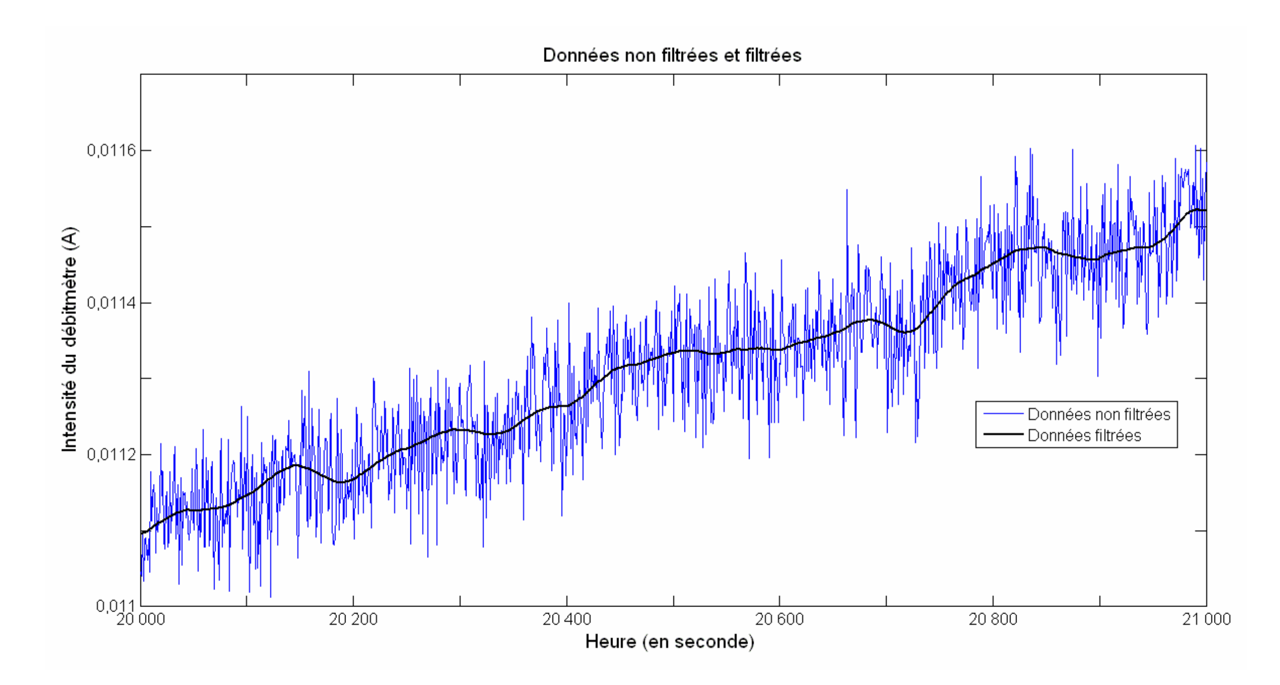


Figure II-33 : Données non filtrées et filtrées (intensités 4-20 mA du débitmètre)

Ce filtrage en quatre parties a été appliqué sur les données suivantes :

- intensités du débitmètre, des turbidimètres Endress-Hauser, EFS et Krohne, du conductimètre Yokogawa, du pH-mètre Yokogawa et du Kajaani TS,
- débit, turbidités Endress-Hauser et Krohne, pH et conductivité Yokogawa.

Les résultats des essais de robustesse, présentés dans le paragraphe D.3 de la partie consacrée aux résultats, ont été issus des calculs effectués sur ces données corrigées et filtrées.

Pour les données issues du spectromètre UV/visible, seules les incertitudes types ont évaluées. Aucun filtre n'a été appliqué pour ces données.

C.2.5.C. METHODES D'EVALUATION DE LA ROBUSTESSE DES CAPTEURS OU GROUPES DE CAPTEURS

Les données acquises, corrigées puis filtrées ont été utilisées pour évaluer en continu les concentrations (Equations II-34 à II-36) et leurs incertitudes types *u(P)* (Equations II-37a à h).

P1 $$u(P)=\sqrt{u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\ 2}+u^2(X_1)\cdot c_1^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1+\varepsilon^2}$$ Eq. II-37a

P2 $$u(P)=\sqrt{\begin{array}{l}u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\ 2}+u^2(c_2)\cdot X_1^{\ 4}+u^2(X_1)\cdot(c_1+2\cdot c_2\cdot X_1)^2\\+2\cdot \text{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1+2\cdot \text{cov}(c_0,c_2)\cdot X_1^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_1,c_2)\cdot X_1^{\ 3}\\+\varepsilon^2\end{array}}$$ Eq. II-37b

P3 $$u(P)=\sqrt{\begin{array}{l}u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\ 2}+u^2(c_2)\cdot X_1^{\ 4}+u^2(c_3)\cdot X_1^{\ 6}\\+u^2(X_1)\cdot\left(c_1+2\cdot c_2\cdot X_1+3\cdot c_3\cdot X_1^{\ 2}\right)^2\\+2\cdot \text{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1+2\cdot \text{cov}(c_0,c_2)\cdot X_1^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_0,c_3)\cdot X_1^{\ 3}\\+2\cdot \text{cov}(c_1,c_2)\cdot X_1^{\ 3}+2\cdot \text{cov}(c_1,c_3)\cdot X_1^{\ 4}\\+2\cdot \text{cov}(c_2,c_3)\cdot X_1^{\ 5}+\varepsilon^2\end{array}}$$ Eq. II-37c

T1 $$u(P)=\sqrt{\begin{array}{l}u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\ 2}+u^2(c_2)\cdot X_2^{\ 2}+u^2(X_1)\cdot c_1^{\ 2}\\+u^2(X_2)\cdot c_2^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1+2\cdot \text{cov}(c_0,c_2)\cdot X_2\\+2\cdot \text{cov}(c_1,c_2)\cdot X_1\cdot X_2+\varepsilon^2\end{array}}$$ Eq. II-37d

T2 $$u(P)=\sqrt{\begin{array}{l}u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\ 2}+u^2(c_2)\cdot X_2^{\ 2}+u^2(c_3)\cdot X_1^{\ 4}\\+u^2(c_4)\cdot X_2^{\ 4}+u^2(c_5)\cdot X_1^{\ 2}\cdot X_2^{\ 2}\\+u^2(X_1)\cdot(c_1+2\cdot c_3\cdot X_1+c_5\cdot X_2)^2\\+u^2(X_2)\cdot(c_2+2\cdot c_4\cdot X_2+c_5\cdot X_1)^2\\+2\cdot \text{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1+2\cdot \text{cov}(c_0,c_2)\cdot X_2+2\cdot \text{cov}(c_0,c_3)\cdot X_1^{\ 2}\\+2\cdot \text{cov}(c_0,c_4)\cdot X_2^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_0,c_5)\cdot X_1\cdot X_2\\+2\cdot \text{cov}(c_1,c_2)\cdot X_1\cdot X_2+2\cdot \text{cov}(c_1,c_3)\cdot X_1^{\ 3}\\+2\cdot \text{cov}(c_1,c_4)\cdot X_1\cdot X_2^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_1,c_5)\cdot X_1^{\ 2}\cdot X_2\\+2\cdot \text{cov}(c_2,c_3)\cdot X_1^{\ 2}\cdot X_2+2\cdot \text{cov}(c_2,c_4)X_2^{\ 3}\\+2\cdot \text{cov}(c_2,c_5)\cdot X_1\cdot X_2^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_3,c_4)\cdot X_1^{\ 2}\cdot X_2^{\ 2}\\+2\cdot \text{cov}(c_3,c_5)\cdot X_1^{\ 3}\cdot X_2+2\cdot \text{cov}(c_4,c_5)\cdot X_1\cdot X_2^{\ 3}+\varepsilon^2\end{array}}$$ Eq. II-37e

T3 $$u(P)=\sqrt{\begin{array}{l}u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\ 2}+u^2(c_2)\cdot X_2^{\ 2}+u^2(X_1)\cdot c_1^{\ 2}\\+u^2(X_2)\cdot c_2^{\ 2}+u^2(X_3)\cdot c_3^{\ 2}+2\cdot \text{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1\\+2\cdot \text{cov}(c_0,c_2)\cdot X_2+2\cdot \text{cov}(c_0,c_3)\cdot X_3\\+2\cdot \text{cov}(c_1,c_2)\cdot X_1\cdot X_2+2\cdot \text{cov}(c_1,c_3)\cdot X_1\cdot X_3\\+2\cdot \text{cov}(c_2,c_3)\cdot X_2\cdot X_3+\varepsilon^2\end{array}}$$ Eq. II-37f

T4 $$u(P)=\sqrt{\begin{array}{l} u^2(c_0)+u^2(c_1)\cdot X_1^{\;2}+u^2(c_2)\cdot X_2^{\;2}+u^2(c_3)\cdot X_3^{\;2} \\ +u^2(c_4)\cdot X_1^{\;4}+u^2(c_5)\cdot X_2^{\;4}+u^2(c_6)\cdot X_3^{\;4} \\ +u^2(c_7)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_2^{\;2}+u^2(c_8)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_3^{\;2}+u^2(c_9)\cdot X_2^{\;2}\cdot X_3^{\;2} \\ +u^2(X_1)\cdot(c_1+2\cdot c_4\cdot X_1+c_7\cdot X_2+c_8\cdot X_3)^2 \\ +u^2(X_2)\cdot(c_2+2\cdot c_5\cdot X_2+c_7\cdot X_1+c_9\cdot X_3)^2 \\ +u^2(X_3)\cdot(c_3+2\cdot c_6\cdot X_3+c_8\cdot X_1+c_9\cdot X_2)^2 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_1)\cdot X_1+2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_2)\cdot X_2+2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_3)\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_4)\cdot X_1^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_5)\cdot X_2^{\;2} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_6)\cdot X_3^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_7)\cdot X_1\cdot X_2 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_8)\cdot X_1\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_0,c_9)\cdot X_2\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_2)\cdot X_1\cdot X_2+2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_3)\cdot X_1\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_4)\cdot X_1^{\;3}+2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_5)\cdot X_1\cdot X_2^{\;2} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_6)\cdot X_1\cdot X_3^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_7)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_2 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_8)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_1,c_9)\cdot X_1\cdot X_2\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_3)\cdot X_2\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_4)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_2 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_5)\cdot X_2^{\;3}+2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_6)\cdot X_2\cdot X_3^{\;2} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_7)\cdot X_1\cdot X_2^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_8)\cdot X_1\cdot X_2\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_2,c_9)\cdot X_2^{\;2}\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_3,c_4)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_3,c_5)\cdot X_2^{\;2}\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_3,c_6)\cdot X_3^{\;3} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_3,c_7)\cdot X_1\cdot X_2\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_3,c_8)\cdot X_1\cdot X_3^{\;2} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_3,c_9)\cdot X_2\cdot X_3^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_4,c_5)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_2^{\;2} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_4,c_6)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_3^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_4,c_7)\cdot X_1^{\;3}\cdot X_2 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_4,c_8)\cdot X_1^{\;3}\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_4,c_9)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_2\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_5,c_6)\cdot X_2^{\;2}\cdot X_3^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_5,c_7)\cdot X_1\cdot X_2^{\;3} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_5,c_8)\cdot X_1\cdot X_2^{\;2}\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_5,c_9)\cdot X_2^{\;3}\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_6,c_7)\cdot X_1\cdot X_2\cdot X_3^{\;2}+2\cdot\mathrm{cov}(c_6,c_8)\cdot X_1\cdot X_3^{\;3} \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_6,c_9)\cdot X_2\cdot X_3^{\;3}+2\cdot\mathrm{cov}(c_7,c_8)\cdot X_1^{\;2}\cdot X_2\cdot X_3 \\ +2\cdot\mathrm{cov}(c_7,c_9)\cdot X_1\cdot X_2^{\;2}\cdot X_3+2\cdot\mathrm{cov}(c_8,c_9)\cdot X_1\cdot X_2\cdot X_3^{\;2} \\ +\varepsilon^2 \end{array}}$$ Eq. II-37g

PLS (N_{VI},N_{VL}) $$u(P)=\sqrt{u^2(c_0)+\sum_{i=1}^{N_L}u^2(c_i)\cdot X_i^{\;2}+2\cdot\sum_{i=0}^{N_{VIL}+1}\sum_{j=i+1}^{N_{VI}+1}\mathrm{cov}(c_i,c_j)\cdot X_i\cdot X_j+\varepsilon^2}$$ Eq. III-37h

Avec : - P, la concentration (en mg/L),
- $u(P)$, l'incertitude type sur la concentration (en mg/L),
- c_i, les coefficients des régressions (unités variables),
- $u(c_i)$, les incertitudes types sur les coefficients (unités variables),
- X_i, les grandeurs physiques (unités variables) ou intensités (en A),

- $u(X_i)$, les incertitudes types sur les grandeurs physiques (unités variables) ou intensités (en A),
- $cov(c_i,c_j)$, les covariances des coefficients c_i et c_j (unités variables),
- ε, l'erreur résiduelle (en mg/L, Equation I-2b).

A partir des meilleurs modèles, sélectionnés et présentés dans le paragraphe B.2, les concentrations et leurs incertitudes types ont été calculées toutes les secondes.

Pour les MES, huit estimations sont effectuées chaque seconde à partir :
- du turbidimètre Endress-Hauser (turbidité et intensité),
- du turbidimètre Krohne (turbidité et intensité),
- des deux turbidimètres (turbidité et intensité),
- du turbidimètre bi-longueur d'onde (intensité),
-des données du spectromètre UV/Visible (données spectrales ou calibration globale corrigée).

Pour les DCO brutes et dissoutes, seize estimations sont effectuées chaque seconde à partir :
- du turbidimètre Endress-Hauser (turbidité et intensité),
- du turbidimètre Krohne (turbidité et intensité),
- des deux turbidimètres (turbidité et intensité),
- du turbidimètre Endress-Hauser et du conductimètre Yokogawa (turbidité - conductivité et intensités),
- du turbidimètre Krohne et du conductimètre Yokogawa (turbidité - conductivité et intensités),
- des turbidimètres (Endress-Hauser et Krohne) et du conductimètre Yokogawa (turbidité - conductivité et intensités),
- du conductimètre et du pH-mètre Yokogawa (conductivité – pH et intensité),
- du turbidimètre bi-longueur d'onde (intensité),
- des données du spectromètre UV/Visible (données spectrales ou calibration globale corrigée.

Les estimations à partir du Kajaani TS n'ont pas été effectuées au vu de la faible précision de l'appareil (paragraphe B.2).

Des recherches de valeurs improbables ou erronées ont été menées : les concentrations négatives et les incertitudes complexes ont été remplacées par NaN (Not a Number) afin de ne pas biaiser les résultats. Les concentrations négatives peuvent être dues à l'extrapolation des modèles de régressions dans des conditions atypiques. Les incertitudes types complexes sont dues aux covariances parfois négatives entre les coefficients des modèles.

Sur les concentrations estimées et leurs incertitudes types, différents tests ont été effectués puis statistiquement résumés :

- l'étude des incertitudes types absolues $u(P)$ calculées toutes les secondes à partir des Equations III-37a à h : minimum, médiane, moyenne et maximum,

- l'étude des incertitudes types relatives $\left(100 \cdot \frac{u(P)}{P}\right)$: minimum, médiane, moyenne et maximum,

- l'étude de la redondance (ou la concordance) des estimations des concentrations (aux incertitudes près) entre les capteurs ou les groupes de capteurs, selon le test des écarts (Equation I-6) : taux de réussite au test des écarts (moyenne) pour chacun des indicateurs et des capteurs,

- l'étude de la redondance des estimations des concentrations avec les analyses en laboratoire, effectuées par triplicats et traitées selon la première étape des méthodes de détection d'outliers : taux de réussite au test des écarts (moyenne). Pour réaliser ces

statistiques, 144 prélèvements ont été effectués manuellement (Annexe N°6) lors des essais de robustesse.

Ces tests de redondance (ou de concordance) ont été effectués pour savoir si les capteurs fournissent des estimations équivalentes à celles déterminées par les autres capteurs et aux concentrations mesurées en laboratoire par les méthodes normalisées.

Les deux derniers tests sont basés sur des taux de réussite aux tests des écarts (Equation I-6). Pour deux estimations d'un indicateur *P* effectuées par deux capteurs ou groupes de capteurs (notés C_1 et C_2), l'écart entre les estimations est comparée à l'incertitude élargie sur ce même écart (Equation III-38).

$$\left|P_{C1} - P_{C2}\right| \leq 2 \cdot \sqrt{u^2\left(P_{C1}\right) + u^2\left(P_{C2}\right)} \qquad \text{Eq. III-38}$$

Cette équation a été testée pour chacune des huit estimations disponibles pour les MES et 16 estimations pour les DCO brutes et dissoutes. Le taux de réussite au test des écarts entre les capteurs ou groupes de capteurs (C_1 et C_2) est le pourcentage d'instants durant lesquels l'Equation III-38 est vérifiée.

Le dernier test, comparaison entre les estimations faites à partir des capteurs et des meilleurs modèles de régression de l'ensemble d'échantillons de temps sec (présentés dans le paragraphe B.2.1.A) et les analyses en laboratoire a été effectué entre chacun des prélèvements et les estimations moyennes des capteurs durant deux minutes et centrée autour de l'instant des prélèvements. Dans ce cas, le taux de réussite n'est plus déterminé à partir des deux estimations effectuées entre deux capteurs mais entre une estimation réalisée par un capteur ou un groupe de capteurs et les analyses en laboratoire.

Afin de synthétiser les résultats, des statistiques ont été effectuées sur les durées suivantes : chacun des soixante-dix jours d'essais, chacune des six phases des essais de robustesse et sur toute la durée des essais.

Les résultats de ces tests sont présentés dans le paragraphe B.3. de la partie résultats de ce mémoire.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'ensemble des résultats est présenté et discuté dans cette partie : comparaison de la méthode de traçage à la rhodamine WT à d'autres plus connues (débitmètre électromagnétique et traçage au sel), premières applications de la méthode, comparaison des méthodes de détection d'outliers, comparaison des modèles de régression calculés à partir des différents capteurs et résultats des tests de robustesse conçus pour estimer la fiabilité des méthodes d'estimation en continu des concentration.

A. DEBITMETRIE PAR TRAÇAGE A LA RHODAMINE WT

La méthode a été utilisée en deux temps :

- deux essais pour confronter la méthode à d'autres considérées comme fiables : la mesure par un débitmètre électromagnétique sur une conduite en charge et le traçage au sel,
- deux premières réalisations opérationnelles pour répondre à des demandes de gestionnaires de réseaux d'assainissement.

A.1. VALIDATION DE LA METHODE

Ce chapitre présente deux tests effectués pour valider la méthode de mesure des débits par traçage à la Rhodamine WT : une comparaison avec un débitmètre électromagnétique, une autre avec des traçages au sel, techniques connues et reconnues pour le mesurage des débits.

A.1.1. COMPARAISON AVEC UN DEBITMETRE ELECTROMAGNETIQUE

Après stabilisation du débit sur le banc hydraulique du LMFA, six injections successives (exemple en Figure III-1) de 20 µL de Rhodamine WT (solution commerciale diluée d'un facteur 10) ont permis la comparaison entre le débit estimé par les traçages et celui fournit par le débitmètre en place (Figure III-2).

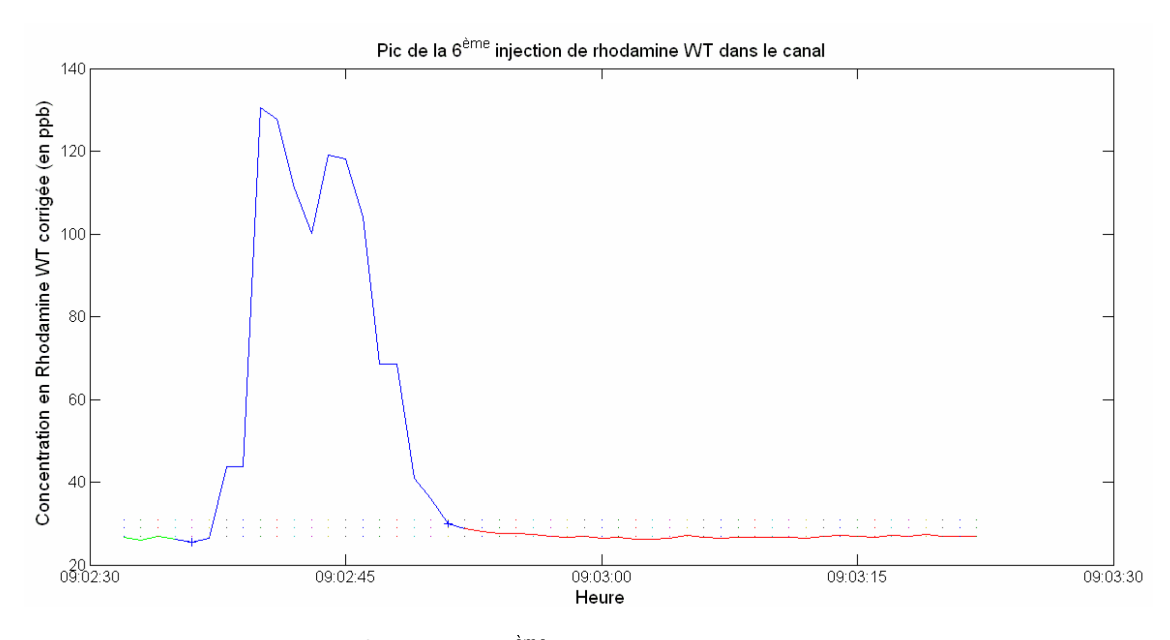


Figure III-1 : Signal enregistré lors de la 6ème injection de Rhodamine WT dans le canal au LMFA

Sur la figure III-1, le signal utilisé pour le calcul du débit est représenté en bleu. Les parties verte et rouge correspondent au bruit de fond enregistré respectivement avant et après le passage du pic.

Lors de l'expérience, le débit dans le canal a été fixé à 5 L/s grâce à la vanne de régulation, avec un intervalle de confiance à 95 % égal à [4.9 ; 5.1], soit ± 2 % de la valeur nominale du débit. Afin d'éviter les retours de traceur dans la boucle fermée (paragraphe A.1. de la partie consacrée aux sites, matériels et méthodes), une dérivation a été mise en place à la sortie du banc en direction du réseau d'assainissement du campus.

Lors des six injections, le débit moyen mesuré par les traçages est de 5.23 L/s et l'intervalle de confiance à 95 % est [5.00 ; 5.46]. L'écart *E-RQ* entre les débits moyens vaut 0.23 L/s et l'incertitude élargie *Inc. E-RQ* est de 0.25 L/s. Au regard de l'Equation II-12, les débits sont cohérents. Néanmoins, l'écart est relativement important pour des conditions contrôlées de laboratoire (stabilité du débit, absence de particules, …). Cela est très probablement dû au fait que, sur ce banc hydraulique, la distance entre le point d'injection et le point de mesure (égale à 9 m) était inférieure à la longueur de bon mélange (égale à 22.5 m), conduisant ainsi à des hétérogénéités de la concentration en Rhodamine WT au point de mesure.

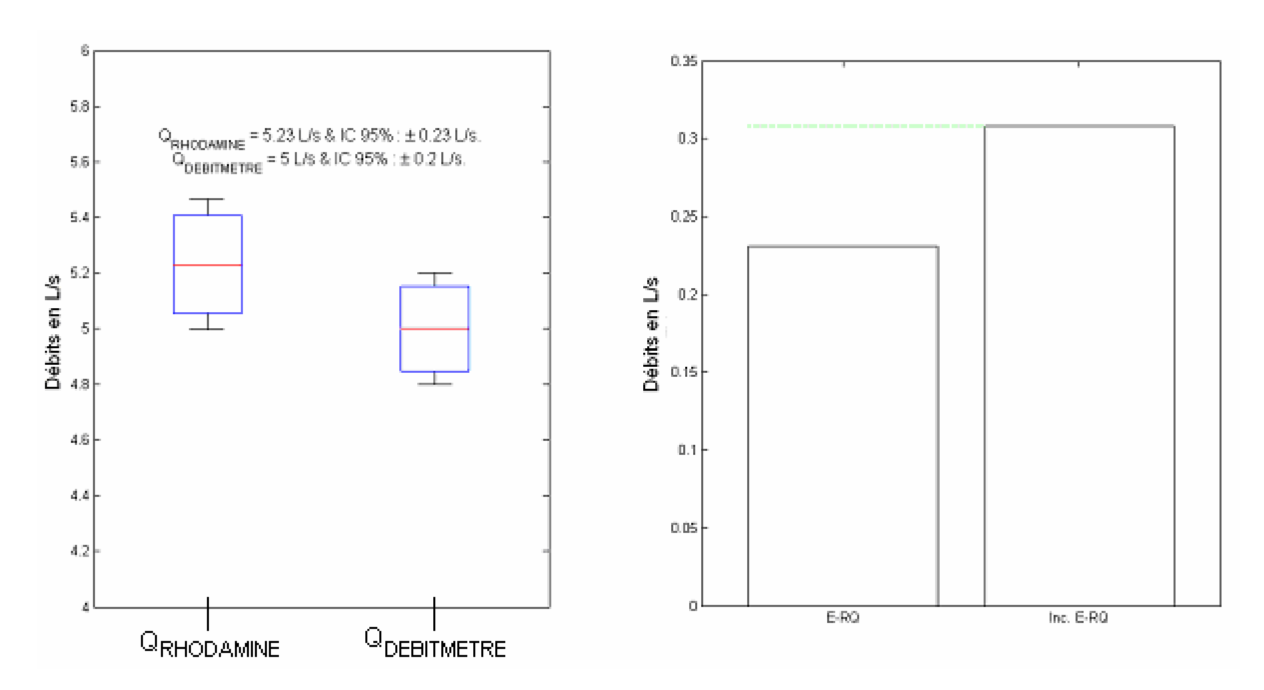


Figure III-2 : Comparaison des débits moyens fournis par le débitmètre et les traçages à la Rhodamine

Il résulte néanmoins de ce premier test que les débits estimés par traçages à la Rhodamine WT et ceux mesurés par le débitmètre électromagnétique, considérés comme fiables, sont concordants.

A.1.2. COMPARAISON AVEC DES TRAÇAGES AU SEL

Un deuxième test a été effectué pour comparer la méthode proposée à une autre mieux connue : le traçage au sel (de Bénédittis et Bertrand-Krajewski, 2005). Ce test s'est déroulé sur le site de Chassieu Django-Reinhardt (voir paragraphe A.2 de la partie précédente), à l'exutoire d'un réseau séparatif pluvial situé dans la partie Est du territoire du Grand Lyon, sur l'écoulement de temps sec.

Les volumes injectés séparément étaient égaux à 20 µL de solution mère pour la Rhodamine WT et à 200 mL de saumure (concentration égale à 180 g/L).

Sur la Figure III-3, pour chacun des traceurs, les valeurs de débit (barres verticales) déterminées à chacune des injections sont représentées. Les débits moyens et leurs intervalles de confiance à 95 % sont représentés par les pointillés horizontaux.

Avec le sel, les débits varient entre 2.03 et 2.62 L/s, le débit moyen vaut 2.33 L/s et son intervalle de confiance à 95 % est [2.30 ; 2.36]. Avec la Rhodamine WT, les débits estimés varient entre 2.02 et 2.62 L/s, le débit moyen vaut 2.28 L/s et son intervalle de confiance à 95 % est [2.19 ; 2.39]. L'écart sur le débit moyen vaut ainsi 0.06 L/s et l'incertitude élargie sur ce même écart 0.12 L/s. Les traçages au sel et à la Rhodamine WT fournissent donc des résultats équivalents.

L'intervalle de confiance à 95 % du débit moyen calculé à partir des injections de Rhodamine WT est plus large que celui calculé pour les injections de sel. Ceci est principalement dû à l'incertitude type assez grande sur la solution commerciale de Rhodamine WT et sur les volumes injectés (Figure II-11).

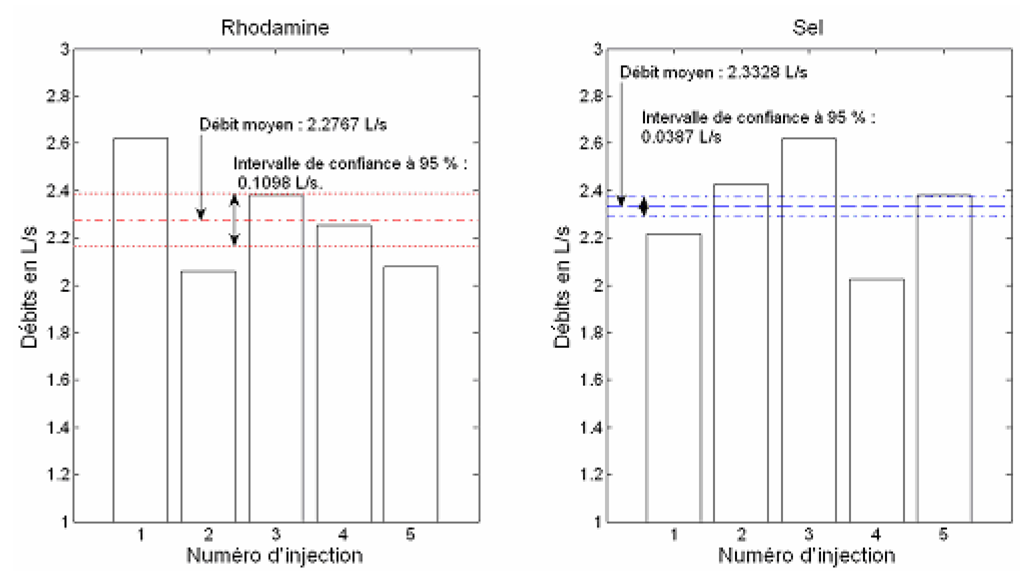


Figure III-3 : Débits obtenus par cinq traçages à la Rhodamine WT (à gauche) et au sel (à droite) sur le site de Chassieu

Sur la Figure III-4 sont représentés à gauche, les débits déterminés par les trois méthodes (moyennes et intervalles de confiance à 95 %, calculés pour le débitmètre via la méthode proposée dans GRAIE (2008b) et à droite, les valeurs des écarts (E) et leurs incertitudes (Inc. E) entre les trois méthodes : RS entre la Rhodamine WT et le sel, RQ entre la Rhodamine WT et le débitmètre et QS entre le débitmètre et le sel.

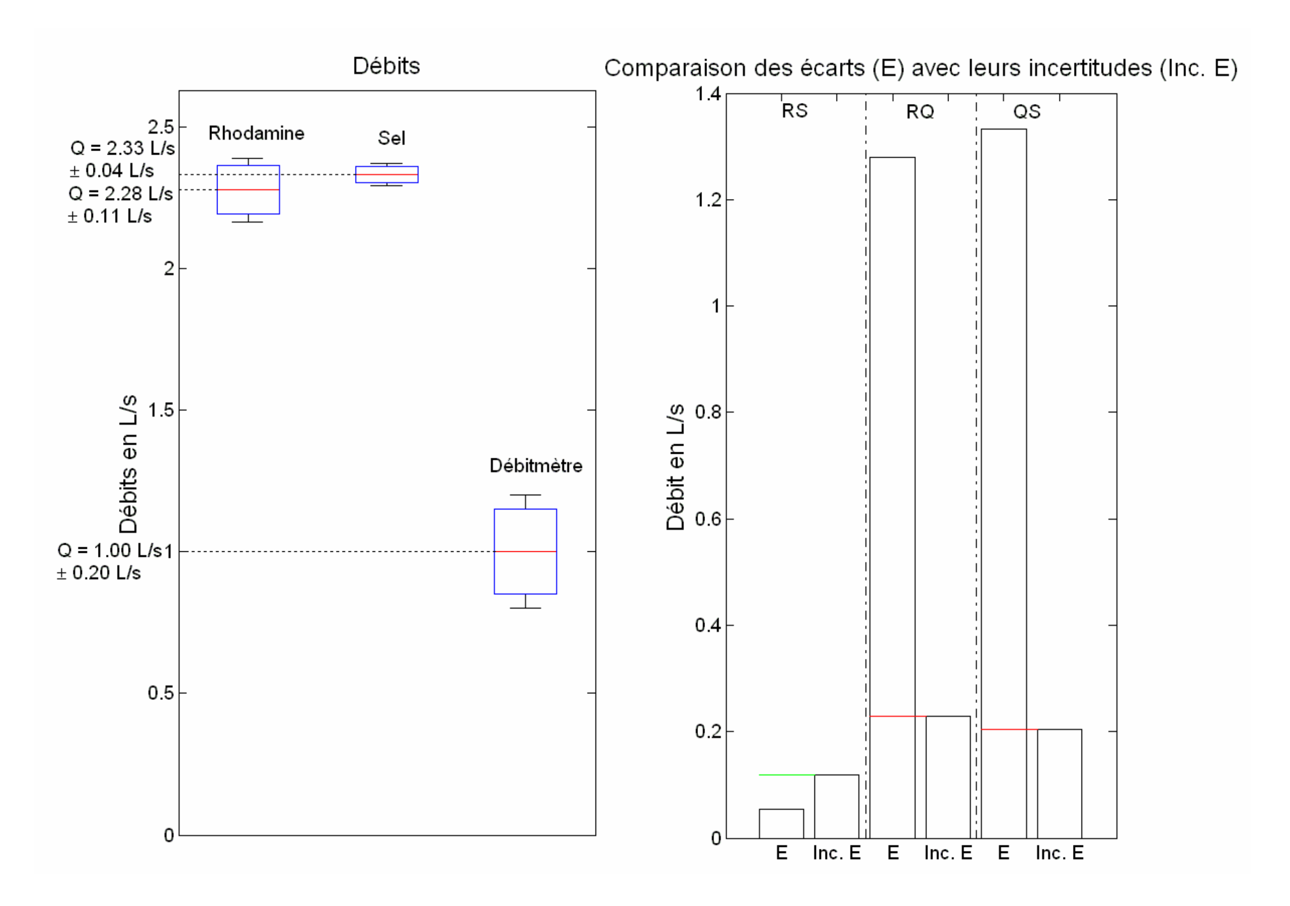


Figure III-4 : Comparaison des méthodes de mesure de débit à Chassieu

Cette fois encore, les traçages à la Rhodamine semblent concorder avec une méthode considérée comme une référence, le traçage au sel. Le débitmètre sous estime les débits : les conditions hydrauliques (courbe de remous voire un ressaut hydraulique) et la modification du champ de vitesse au voisinage de la sonde Doppler sont probablement les deux causes principales de ce mauvais fonctionnement pour les hauteurs d'eau faibles (inférieures à 2 cm) rencontrées en temps sec sur ce site.

Sur la base de ces deux premiers tests, réalisés dans de bonnes conditions et donnant des débits non significativement différents des méthodes considérées comme références, les traçages à la Rhodamine WT semblent être applicables pour le mesurage d'un débit dans un écoulement à surface libre.

A.2. PREMIERES APPLICATIONS

Une fois les premiers tests de la méthode effectués, deux autres essais répondant à des problèmes opérationnels particuliers ont été mis en œuvre sur des réseaux unitaires : le premier sur des points de transit de la Commune de Genas (Est Lyonnais), le second sur le Grand Lyon dans le collecteur principal en rive droite de la Saône.

A.2.1. AIDE A LA VERIFICATION DE COURBES DE TARAGE

Des courbes de tarage (Equation II-1b et une relation de type Manning-Strickler) ont été calées par le gestionnaire sur le point de mesure N°6 à l'aide de campagnes ponctuelles : mesurage des vitesses par effet Doppler (Hydreka, Mainstream 4). Parmi les triplets (hauteur, vitesse, débit) enregistrés pendant ces campagnes, il est apparu que pour les hauteurs d'eau faibles, le calage de la courbe de tarage n'était pas concordant avec la relation de Manning-Strickler. Les traçages ont été mis en place pour vérifier le calage du coefficient de Manning-Strickler pour ces faibles hauteurs d'eau (les plus courantes en temps sec).

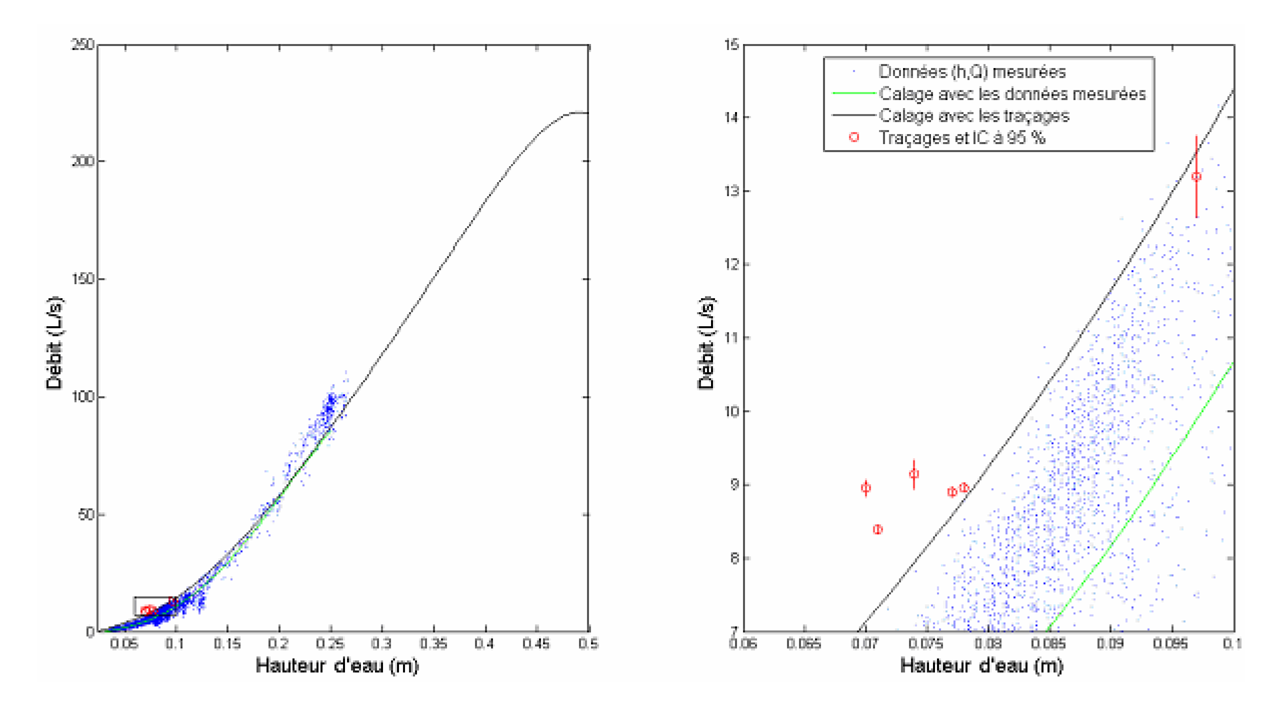


Figure III-5 : Traçages et courbes de tarage au point N°6 (données de l'exploitant)

La Figure III-5 présente les résultats des traçages et les courbes de tarage au point N°6. Une première courbe de tarage (polynôme de degré 6, en vert) a été calée à partir des données (*h, Q*) issues des campagnes ponctuelles (en bleu). Les couples (h, Q) issus des traçages (en rouge) sur ce point de mesure sont assez éloignés de cette première courbe. Finalement, un coefficient de Manning-Strickler a été calé avec l'ensemble des données (*h, Q*) issues des traçages : ce nouveau calage a un comportement assez différent de l'ancien (en vert) pour les faibles hauteurs d'eau (graphique de droite) mais décrit assez fidèlement les données (h, Q) mesurées par le débitmètre (en bleu) pour les hauteurs d'eau supérieures à 0.15 m (graphique de gauche). L'ensemble de ces calages a été fourni par l'exploitant.

Sur ce point caractéristique et d'autres du même réseau d'assainissement, les traçages ont permis de caler finement des courbes de tarage pour des gammes de hauteurs d'eau faibles pour lesquelles les sondes Doppler ne sont pas performantes.

A.2.2. VERIFICATION DE POINTS DE MESURE

Le service métrologique du Grand Lyon a, grâce à son réseau d'auto surveillance, détecté une anomalie entre deux points de mesure de débit situés sur le même collecteur, l'un au Nord de la communauté urbaine (face au 26 quai Arloing, 69009 Lyon) et l'autre au Sud (face au 4 quai des Etroits, 69005 Lyon).

Entre ces deux points de ce collecteur, une partie des 5 et 9ème arrondissements de Lyon sont raccordés. Une visite pédestre de ce linéaire visitable (environ 4 km) n'a pas permis d'identifier de fuites permettant d'expliquer les 20 % de pertes en débit déterminés par les instruments en place entre l'amont et l'aval.

Des traçages à la Rhodamine WT ont donc été effectués sur ces deux points de mesures les 29 et 30 novembre 2010 (Photo III-1).

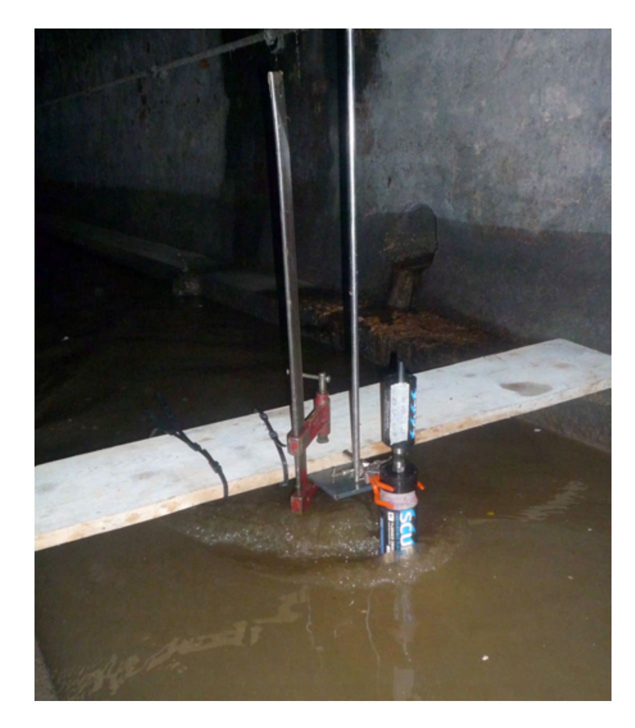




Photo III-1 : Traçages quai Arloing – Dispositif d'installation du SCUFA (à gauche, M. Lepot), injection de 4.7 mL de Rhodamine WT (à droite, service de métrologie du Grand Lyon)

Les comparaisons (Figure III-6) entre les débits fournis par les débitmètres et ceux déterminés par les injections de Rhodamine ont permis de conclure sur l'origine de cette différence en volume entre l'amont et l'aval.

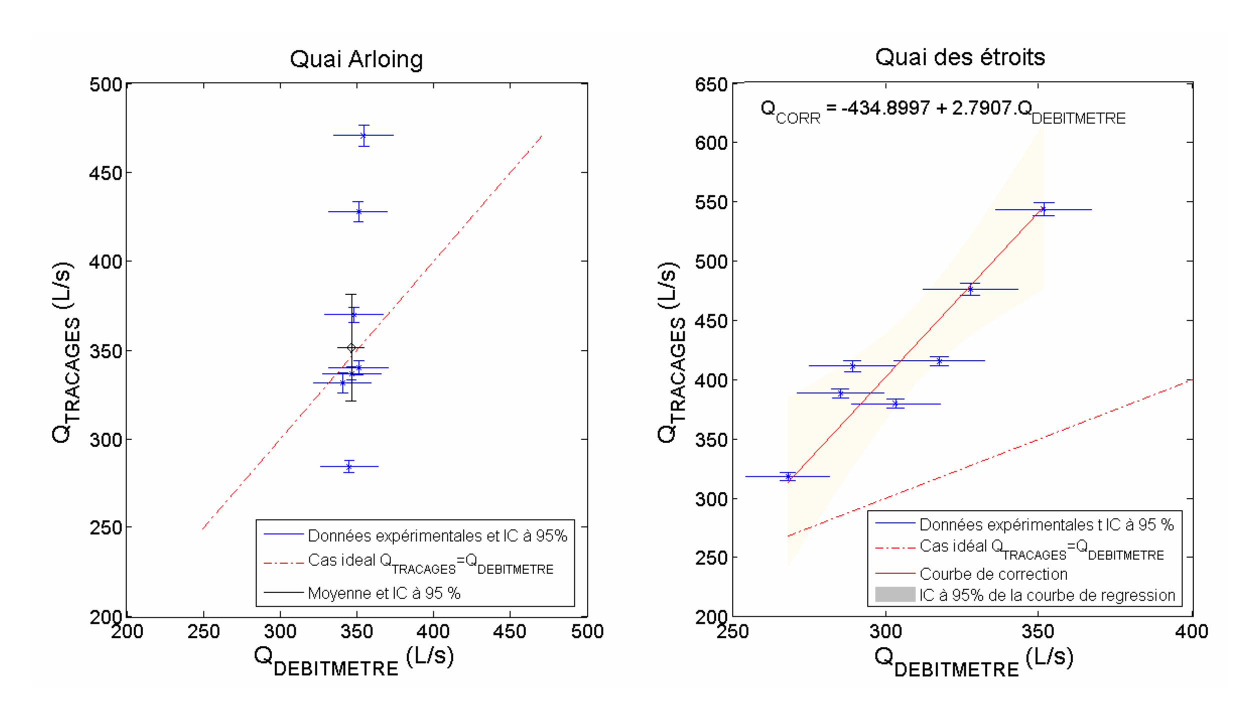


Figure III-6 : Résultat des campagnes de traçages quais Arloing (à l'amont) et des Etroits (à l'aval)

A l'amont (graphique de gauche), les débits déterminés par les traçages sont tantôt supérieurs et tantôt inférieurs à ceux fournis par le dispositif métrologique du Grand Lyon. Néanmoins, la moyenne des débits (en noir) est située à proximité du cas idéal (pointillés rouges). Sur ce site, le débitmètre semble fonctionner, en moyenne, correctement. Les cas de surestimation et de sous-estimation du débit par le débitmètre sont liés au pas de temps d'enregistrement des données utilisé par le Grand Lyon. En effet, ce débitmètre situé à l'aval immédiat d'un poste de refoulement

et son pas de temps d'enregistrement (une valeur toutes les six minutes) semblent lisser les débits instantanés très variables (arrêt et remise en route des pompes). Les débits déterminés par les traçages, sensibles aux variations de débit, ont révélé les démarrages et arrêts des pompes. La Figure III-7 schématise, sur une série de données fictive (en bleu), les effets de moyennes dus aux démarrages et aux arrêts des pompes sur les débits conservés par le Grand Lyon (en rouge, valeur moyenne sur six minutes) et sur les débits déterminés par les traçages (en vert, valeur moyenne sur une à deux minutes). Si l'injection a été réalisée à un instant où une pompe s'arrête, le débit déterminé par le traçage est supérieur à celui enregistré par le Grand Lyon.

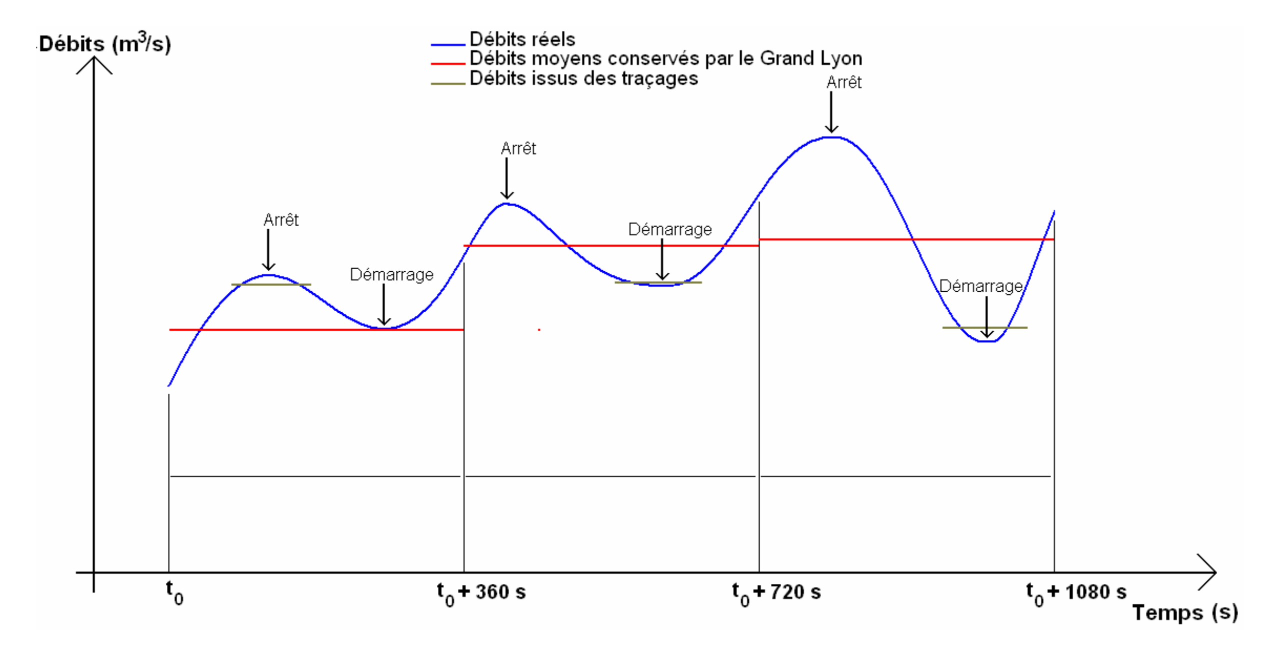


Figure III-7 : Effet des démarrages et des arrêts des pompes sur les débits conservés par le Grand Lyon et les débits issus des traçages

A l'aval (graphique de droite), les points ($Q_{DEBITMETRE}$, $Q_{TRACAGES}$) sont tous situés au-dessus de la droite du cas idéal (en pointillés rouges, si le débitmètre fournissait des débits égaux à ceux déterminés par les traçages). Le débitmètre en place sous-estime donc les débits réels sur ce site (entre - 20 et - 36 % de différence). Après l'étude des plans fournis par le Grand Lyon, la position de la sonde semble être en cause. La Figure III-8 schématise la réflexion menée sur ce point : la sonde Doppler est située en rive gauche à 16 cm du radier et ne permet pas de mesurer dans une zone représentative du champ de vitesses dans la section. Elle est probablement située trop bas par rapport aux niveaux d'eau rencontrés lors des traçages (en bleu) et mesure des vitesses plus faibles dans une zone située trop près du fond. Cette hypothèse semble plausible compte tenu du fait que la sous-estimation des débits par ce dispositif est d'autant plus grande que le débit est important. Une modélisation hydraulique comme celle présentée par Bonakdari (2011) pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse.

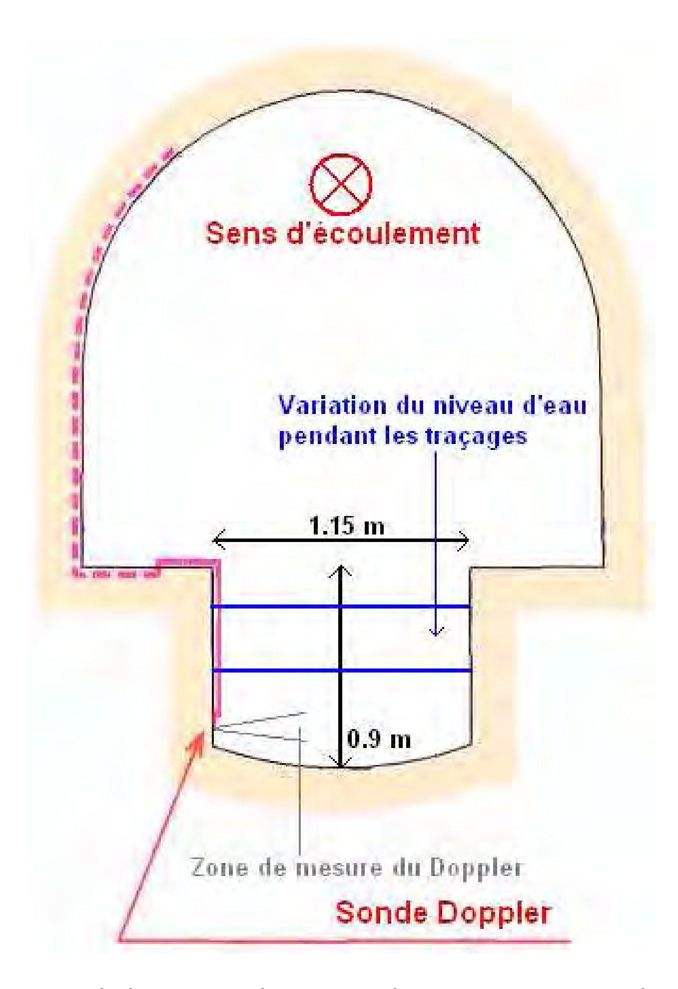


Figure III-8 : Vue en coupe de la section de mesure de vitesse au site aval (adaptée des plans du Grand Lyon)

Une droite de régression, déterminée par la méthode de Williamson et fournie sur la Figure III-6, a été établie pour proposer une solution temporaire de correction au service métrologique du Grand Lyon.

La correction proposée a été testée par rapport aux données issues de la modélisation réalisée sous le logiciel Canoë©. Selon Volte (2011), les volumes quotidiens sont 20% plus élevés à l'aval (quai des Etroits, noté Etr.) qu'à l'amont (quai Arloing, noté Arl.). La validation de la courbe de correction proposée est basée sur les points suivants :

- calculs des débits et de leurs incertitudes types à l'amont et à l'aval à partir des hauteurs, des vitesses mesurées et des sections mouillées (Equation II-1a),
- correction du débit aval avec la courbe de correction (Figure III-6) : si le débit corrigé est inférieur au débit réel, le débit réel est conservé (Equation III-1),

$$Q_{CORR} = \max(-434.8997 + 2.7907 \cdot Q_{DEBITMETRE}, Q_{DEBITMETRE}) \qquad \text{Eq. III-1}$$

- calculs des volumes mesurés à l'amont et à l'aval et de leurs incertitudes,
- calculs du volume théorique à l'aval par ajout de 20% du volume amont, noté Etr. Mod.,
- comparaison des écarts et des incertitudes élargies (Equation I-6).

La Figure III-9 illustre les résultats (sur la base des données d'autosurveillance du 29 et du 30 novembre 2010). A gauche, les volumes cumulés sur les deux jours (Arl pour le site amont, Etr pour le site aval et Etr mod pour le volume issu de la modélisation – 20 % de plus qu'à l'amont) et les écarts entre les volumes cumulés effectivement mesurés (Etr) et les volumes issus de la modélisation (Etr mod) sont représentés. A droite, les mêmes valeurs sont représentées avec correction des débits par l'Equation III-1 (Etr. Cor). Le graphique situé en bas à droite représente la

comparaison entre les volumes cumulés sur les deux jours (une fois la correction de débit appliquée, Etr Cor) et le volume issu de la modélisation.

Si aucune correction n'est appliquée aux débits mesurés à l'aval, les valeurs issues de la modélisation et de la métrologie ne sont pas cohérentes aux incertitudes près. A l'inverse, lorsque la correction est appliquée, les valeurs sont concordantes : l'écart est inférieur à l'incertitude élargie sur cet écart.

La correction des débits mesurés à l'aval est cohérente avec la modélisation. La relation proposée est validée du moins pour la gamme de débits observée lors des traçages.

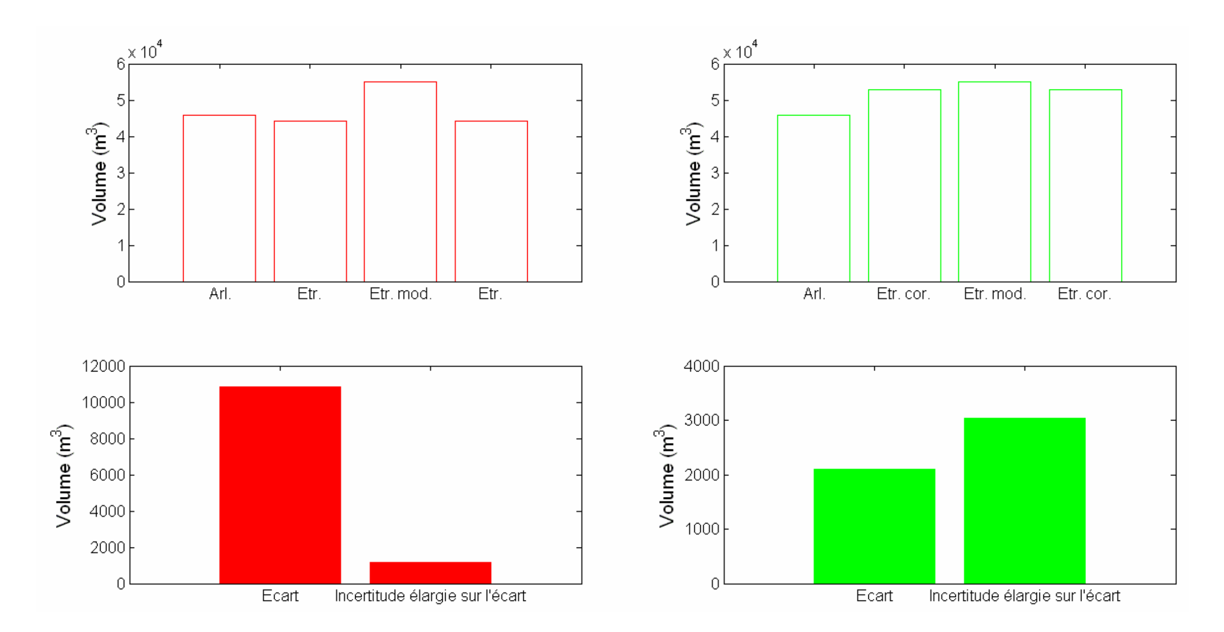


Figure III-9 : Validation de la courbe de correction

La correction du débitmètre par l'Equation II-12 semble fournir des résultats concordants (aux incertitudes près) avec ceux de la modélisation. La position de la sonde Doppler sur le site aval (quai Etroit) semble être à l'origine de cette anomalie : un changement de position de cette sonde (située plus haut au dessus du radier) a été proposé au Grand Lyon.

A.3. CONCLUSIONS

La méthode de mesure du débit par traçage à la Rhodamine WT a été testée et validée par rapport à deux méthodes connues : traçage au sel et débitmètre électromagnétique. Deux premières applications ont été réalisées et ont permis de répondre à des problèmes métrologiques soulevés par des gestionnaires de réseaux d'assainissement (Syndicat Intercommunal d'Assainissement Grand Projet, Grand Lyon).

Devant l'ensemble des sources de biais, supposées ou identifiées, lors de la mesure de débit en réseau d'assainissement, les méthodes de vérification voire de correction des débitmètres *in situ* par injection de traceur devraient être systématiquement mises en place.

La fiabilité de la méthode proposée a été démontrée lors des tests et des premières applications. Elle permet de vérifier *in situ* les débitmètres par l'injection de faibles volumes de Rhodamine WT, à l'aide un programme codé sous Matlab © permettant de réaliser l'ensemble des sept étapes de cette méthode et capable d'estimer les incertitudes globales (de la masse injectée au débit déterminé par les traçages). Cette démarche est facilement transposable à la majorité des points de mesure en réseau d'assainissement sous réserve de bonnes conditions de réalisation : respect de la longueur de bon mélange, accessibilité aux points d'injection et de mesure, hauteur d'eau suffisante (supérieure à 8 cm) afin d'utiliser le fluorimètre dans de bonnes conditions, etc.

B. MESURAGE DES CONCENTRATIONS EN MES ET DCO

B.1. ELIMINATION DES OUTLIERS

Les méthodes de détection d'outliers ont été appliquées aux différents ensembles d'échantillons. Les Tableaux donnés ci-après détaillent les nombres d'échantillons initiaux et conservés.

Le Tableau III-1 résume l'ensemble des résultats des méthodes de détection d'outliers pour les données des turbidimètres, pH-mètre et conductimètre.

Jeux d'échantillons	Grandeurs utilisées	n-uplets testés (*MES*, DCO_b, DCO_f, …	Nombre initial d'échantillons	Nombre d'échantillons retenus
Temps sec	Intensités	…, T_H, T_K, pH, C)	94	79
Temps sec	Grandeurs Physiques	…, T_H, T_K, pH, C)	94	68
Temps sec	Intensités	…, EFS_{254}, EFS_{560})	47	42
Temps de pluie	Intensités	…, T_H, T_K, pH, C)	44	40
Temps de pluie	Grandeurs Physiques	…, T_H, T_K, pH, C)	44	30
Globalité	Intensités	…, T_H, T_K, pH, C)	165	144
Globalité	Grandeurs Physiques	…, T_H, T_K, pH, C)	165	100

Tableau III-1 : Récapitulatif de l'élimination d'outliers pour les différents jeux d'échantillons

Pour un même jeu et les mêmes n-uplets, il y a plus de données conservées lorsque l'on utilise les données d'intensités 4-20 mA que lorsque l'on utilise les grandeurs physiques. La différence est majoritairement due aux incertitudes supplémentaires apportées par la correction d'étalonnage qui convertit les intensités en grandeurs physiques) : l'élimination de ces échantillons a eu lieu à l'étape N°2 (suppression des échantillons dont l'incertitude type relative sur le signal - intensité ou grandeur physique – est supérieure à 5 %).

Les résultats des détections d'outliers pour les données spectrales sont fournis dans le tableau III-2. M correspond à une identification manuelle des échantillons, DE correspond à la méthode utilisant la distance euclidienne et DM correspond à la méthode utilisant la distance de Mahalanobis.

Jeux d'échantillons	Méthodes mises en œuvre	Nombre initial d'échantillons	Nombre d'échantillons retenus
Temps sec	M	94	93
Temps sec	DE	94	78 - 77 - 79[n]
Temps sec	DM	94	66
Temps sec	DM puis M	94	65
Temps de pluie	DE	44	34 – 36 – 35[m]
Temps de pluie	DM	44	34
Globalité	M	165	164
Globalité	DE	165	136 – 136 -138[m]
Globalité	DM	165	130
Globalité	DM puis M	165	129

Tableau III-2 : Récapitulatif de l'élimination d'outliers pour les différents jeux d'échantillons (données spectrales)

[n] MES – DCOb - DCOf

Sur l'ensemble de temps sec, un échantillon (en rouge, N°72 dans l'annexe N°2) parmi les 94 disponibles a fortement dégradé la qualité des prédictions. Cet échantillon n'a pas été détecté par la méthode utilisant la distance de Mahalanobis (DM) mais a été identifié par la méthode utilisant la distance euclidienne (DE). Cet échantillon a été supprimé manuellement (M). Ce comportement a été identique pour le jeu comprenant l'ensemble des échantillons.

La méthode de détection d'outliers par la distance euclidienne permet la conservation de plus d'échantillons que celle utilisant la distance de Mahalanobis. De plus, la qualité de prédiction, à nombre longueur(s) d'onde(s) égal, est meilleure pour les échantillons triés par la distance euclidienne (Annexe N°3) :

- pour la prédiction des MES avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 40.0 mg/L < $RMSE_{DM+M}$ = 42.2 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 91.3 mg/L,
- pour la prédiction des DCO brutes avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 61.7 mg/L < $RMSE_{DM+M}$ = 71.2 < $RMSE_{DM}$ = 129.1 mg/L,
- pour la prédiction des DCO dissoutes avec deux longueurs d'onde : $RMSE_{DE}$ = 28.3 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 35.3 mg/L,
- pour la prédiction des DCO dissoutes avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 28.0 mg/L < $RMSE_{DM+M}$ = 28.7 < $RMSE_{DM}$ = 30.6 mg/L.

Le constat est similaire en temps de pluie (Annexe N°4) :

- pour la prédiction des MES avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 16.5 mg/L < $RMSE_{TOUT}$ = 25.6 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 31.6 mg/L,
- pour la prédiction des DCO brutes avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 41.9 mg/L < $RMSE_{TOUT}$ = 44.2 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 41.9 mg/L,
- pour la prédiction des DCO dissoutes avec deux longueurs d'onde : $RMSE_{DE}$ = 6.9 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 8.2 mg/L < $RMSE_{TOUT}$ = 8.9 mg/L,
- pour la prédiction des DCO dissoutes avec une longueur d'onde : $RMSE_{DM}$ = 12.1 mg/L < $RMSE_{DE}$ = 12.2 mg/L < $RMSE_{TOUT}$ = 12.9 mg/L.

Les résultats pour l'ensemble des échantillons (Annexe N°5) confirment ces premières remarques :

- pour la prédiction des MES avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 38.1 mg/L < $RMSE_{DM+M}$ = 64.4 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 84.1 mg/L,
- pour la prédiction des DCO brutes avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 58.9 mg/L < $RMSE_{DM+M}$ = 94.1 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 116.9 mg/L,
- pour la prédiction des DCO dissoutes avec deux longueurs d'onde : $RMSE_{DE}$ = 21.9 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 30.8 mg/L,
- pour la prédiction des DCO dissoutes avec une longueur d'onde : $RMSE_{DE}$ = 26.3 mg/L < $RMSE_{DM}$ = 34.4 mg/L < $RMSE_{DM+M}$ = 37.1 mg/L.

La méthode basée sur la distance euclidienne semble être la plus performante pour trouver des modèles précis. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce constat :

- contrairement à la méthode basée sur la distance de Mahalanobis, elle est spécifique à chaque indicateur,
- elle est insensible à la distribution des valeurs, contrairement à la première qui nécessite une distribution normale ou log-normale des échantillons,
- cette méthode est basée sur l'influence directe d'un échantillon sur les coefficients du modèle alors que la méthode basée sur la distance de Mahalanobis cherche à identifier des échantillons atypiques mais n'ayant pas forcément d'influence sur les paramètres des modèles de régression,
- la méthode *DM* a été appliquée à l'ensemble des longueurs d'onde des spectres, contrairement à la méthode *DE* appliquée aux 30 longueurs d'onde les plus corrélées aux concentrations.

Aucune étude n'a été menée pour vérifier et/ou connaître l'importance relative des hypothèses formulées pour expliquer, selon les critères retenus, la meilleure performance de la méthode basée sur la distance euclidienne.

B.2. RELATIONS ENTRE LES GRANDEURS MESUREES ET LES CONCENTRATIONS CARACTERISTIQUES DE LA CHARGE POLLUANTE

Dans cette partie, les relations entre les grandeurs physiques ou les intensités délivrées par l'ensemble de la chaîne de mesure et les concentrations sont étudiées pour les jeux de données suivants : les échantillons de temps sec, les échantillons de temps de pluie et l'ensemble des échantillons.

B.2.1. RELATIONS POUR DES EFFLUENTS SPECIFIQUES

B.2.1.A. DANS LES EAUX DE TEMPS SEC

L'ensemble des performances des modèles testés pour les eaux de temps sec est disponible en Annexe N°3. Ci-après, seuls les meilleurs modèles par capteur ou groupe de capteurs sont présentés pour les MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

Le Tableau III-3 présente les résultats pour les MES. Le turbidimètre Krohne semble être l'appareil le plus performant pour l'évaluation des MES (RMSE voisin de 20 mg/L, Figure III-10). La précision de cette prédiction est légèrement améliorée en utilisant, en plus, le turbidimètre Endress-Hauser qui apporte une information supplémentaire, expliquant une partie de l'écart résiduel. Le s::pectrolyser est plus performant en utilisant la calibration globale (RMSE d'environ 30 mg/L) avec un ajustement local de type $MES_{LAB} = h(MES_{SCAN})$ qu'en utilisant une calibration spectrale (PLS (1,1), RMSE proche de 40 mg/L). L'ajustement local le plus performant pour ce jeu d'échantillon est une droite notée *P1*. La sonde EFS offre des capacités prédictives similaires à celle du s::pectrolyser. La performance du turbidimètre Endress-Hauser est légèrement en deçà des appareils précédents (RMSE compris entre 46.3 et 60 mg/L). Le Kajaani TS (RMSE légèrement inférieur à 190 mg/L) ne donne pas de capacité prédictive satisfaisante pour les gammes de concentration rencontrées en réseau d'assainissement, spécialement pour les faibles concentrations (Figure III-11). Les résultats sur ce capteur sont similaires à ceux fournis par Poutiainen (2009).

Capteur(s)	Type de données utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
TK-TEH	Turbidités	18.4	T1
TK	Turbidité	19.8	P2
TK-TEH	Intensités	19.9	T1
TK	Intensité	21.1	P1 (Figure III-10)
s::pectrolyser	MES	29.9	P1, en utilisant la calibration globale
Sonde UV 254+	Intensité	34.6	P1 (560 nm)
s::pectrolyser	Absorbance	39.6	PLS (1,1) (722.5 nm)
TEH	Intensité	46.3	P3
TEH	Turbidité	60.1	P1
Kajaani TS	Intensité	189.2	P3 (Figure III-11)

Tableau III-3 : Classement des 10 meilleurs modèles parmi les 35 testés pour l'estimation des MES par temps sec

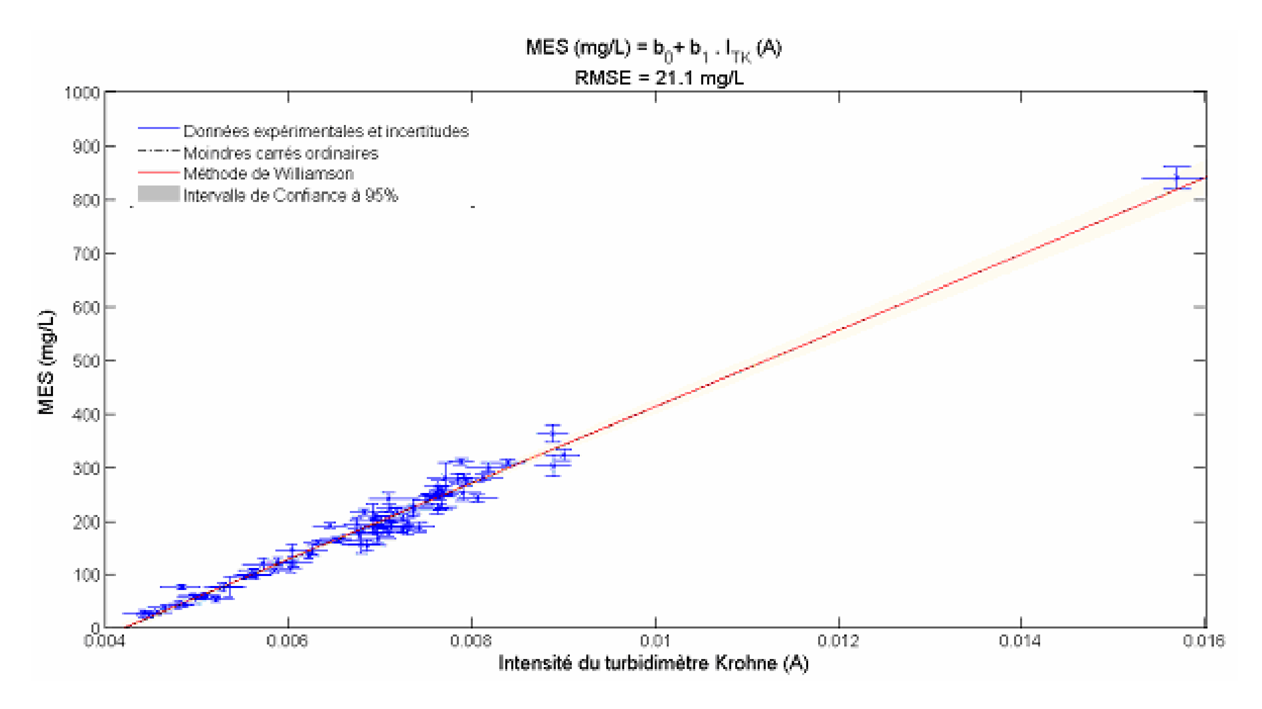


Figure III-10 : Droite de régression entre MES et intensité du turbidimètre Krohne

Pour la prédiction des concentrations en MES, la réponse du turbidimètre Krohne est très linéaire (Figure III-10). On observe peu de différence entre la droite calculée par les moindres carrés ordinaires (en pointillés noirs) et celle calculée par la méthode de Williamson (en rouge).

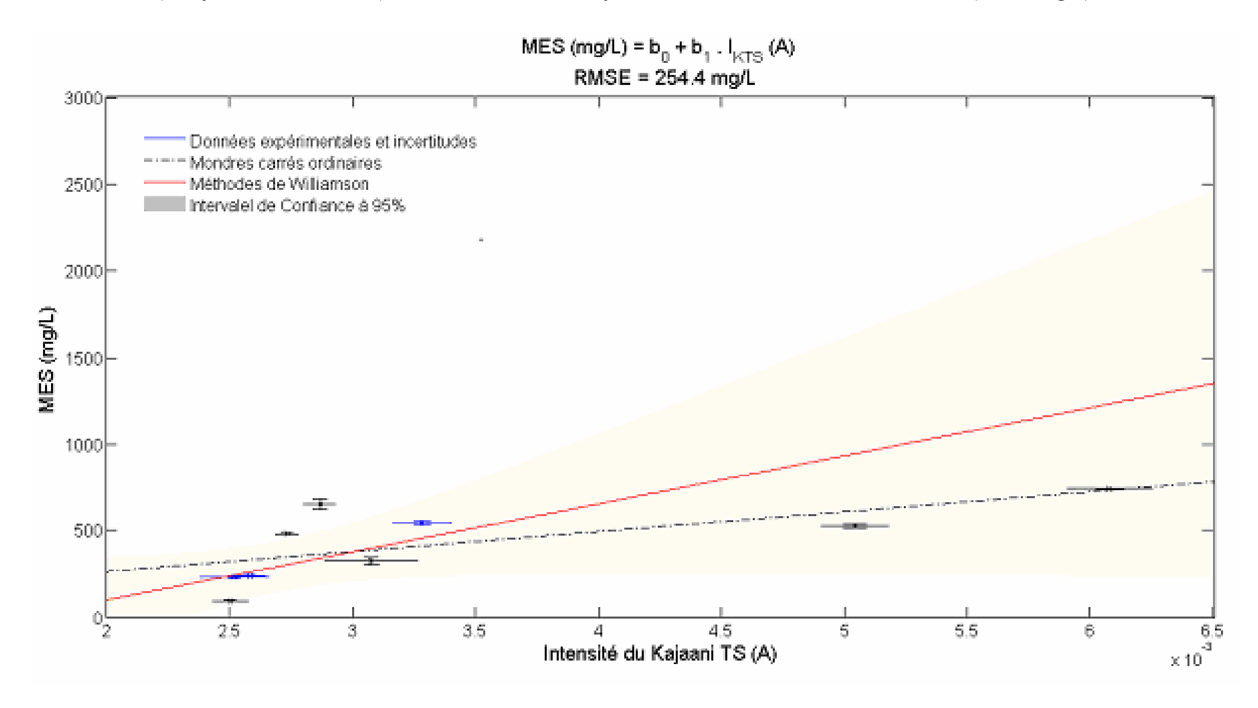


Figure III-11 : Droite de régression entre MES et intensité du Kajaani TS

Pour le modèle de la Figure III-11, l'écart entre les deux méthodes de régression est très marqué : les droites (rouge et pointillés noirs) ne sont plus confondues. L'intervalle de confiance à 95 % (en grisé) est beaucoup plus large et s'élargit fortement pour les concentrations en MES importantes : le capteur Kajaani TS ne permet pas une prédiction précise des concentrations en matières en suspension pour les gammes rencontrées en réseau d'assainissement.

Le Tableau III-4 présente les résultats pour les DCO brutes : la hiérarchie des capteurs les plus performants change par rapport aux MES. La sonde UV 254+ offre l'erreur de prédiction minimale (RMSE = 49.4 mg/L) en utilisant les deux longueurs d'onde comme indiqué par le constructeur (EFS, 2010). Les performances du s::pectrolyser avec la calibration globale modifiée sont meilleures que lorsque les modèles PLS sont utilisés. Les valeurs de RMSE déterminées pour la combinaison turbidimètre Krohne – conductimètre sont voisines (environ 54 mg/L) des valeurs déterminées pour le s::pectrolyser. L'utilisation d'un ou de plusieurs turbidimètres est dans la plupart des cas améliorée par l'ajout d'un conductimètre pour estimer la DCO brute. Pour ces combinaisons, le produit de la turbidité par la conductivité (présent dans les relations de type T2 et T4) apporte systématiquement un gain de RMSE, par rapport aux relations de types T1 ou T3. La précision du Kajaani TS est à nouveau en deçà de celle des autres capteurs (RMSE inférieur à 228 mg/L). L'estimation des concentrations en DCO brutes par la combinaison pH-mètre – conductimètre n'est pas satisfaisante (RMSE entre 168 et 182 mg/L). Le pH ne semble pas, pour ce jeu d'échantillons, apporter une information significative pour la prédiction des concentrations en DCO brutes. Les Figures II-22 et II-23 permettent d'appuyer ce constat : il n'y pas de corrélation évidente entre le pH et les trois concentrations (MES, DCO brutes et dissoutes) étudiées dans cette thèse.

Capteur(s)	Type de données utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
Sonde UV 254 +	Intensités	49.4	T1 (560 et 254 nm)
TK-Cond	Turbidité - Conductivité	53.5	T2
s::pectrolyser	DCO brute	54.0	P2, en utilisant la calibration globale
TK-Cond	Intensités	55.3	T2 (Figure III-12)
TK	Turbidité	56.9	P2 (Figure III-13)
TK	Intensité	60.5	P2
s::pectrolyser	Absorbance	61.7	PLS (1,1) (710 nm)
TK-TEH-C	Intensités	68.7	T4
TK-TEH-C	Turbidités - Conductivité	72.0	T4
TK-TEH	Intensités	74.8	T2
TK-TEH	Turbidités	76.9	T2
TEH	Intensité	77.2	P3 (Figure III-31)
TEH-Cond	Intensités	79.9	T2
TEH-Cond	Turbidité - Conductivité	90.1	T2
TEH	Turbidité	111.9	P2
Cond-pH	Intensités	167.9	T2
Cond-pH	Conductivité - pH	181.8	T2
Kajaani TS	Intensité	227.9	P3

Tableau III-4 : Récapitulatif des 18 meilleurs modèles parmi les 54 testés pour l'estimation des DCOb par temps sec

Les Figures III-12 et 13 illustrent deux cas de prédiction des concentrations en DCOb à partir des turbidimètres : le premier à partir de la turbidité Krohne (Figure III-12) et le second à partir des intensités 4-20 mA Endress-Hauser (Figure III-13). Par comparaison des deux graphiques, on observe que l'intervalle de confiance associé à la prédiction par le premier capteur est plus étroit que celui associé au second.

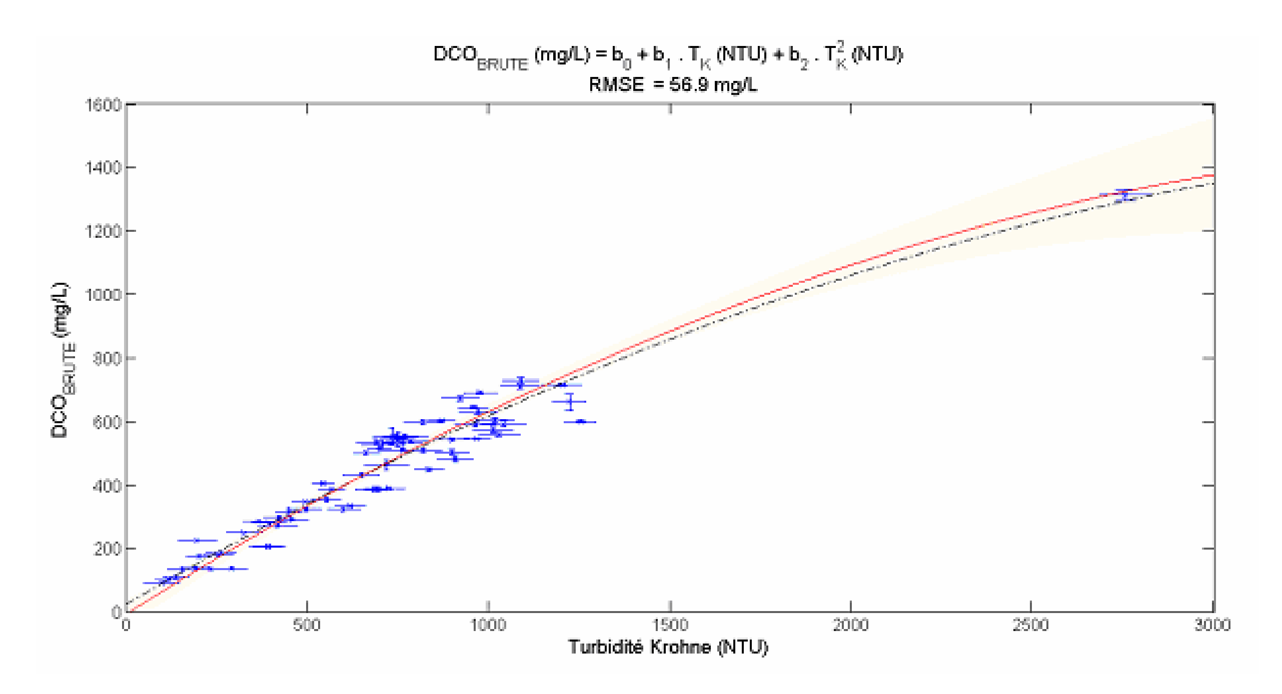


Figure III-12 : Polynôme du second degré : régression entre les DCOb et les turbidités Krohne

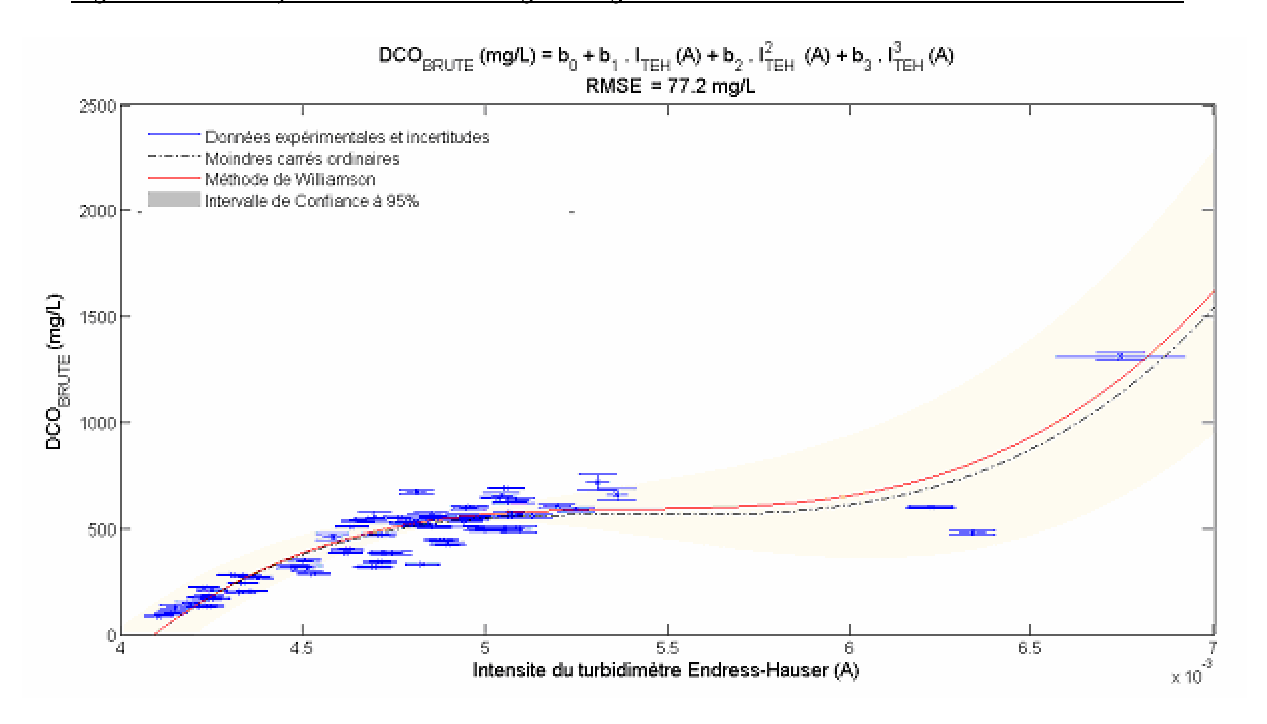


Figure III-13 : Polynôme du troisième degré : régression entre les DCOb et les intensités du turbidimètre Endress-Hauser

Le polynôme du 3ème degré pour la prédiction des DCO brutes à partir des intensités du turbidimètre Endress-Hauser (Figure III-13) présente un point d'inflexion. Même si ce modèle est le plus performant (RMSE le plus faible) par rapport à une droite ou un polynôme du second degré, il n'est pas satisfaisant. La sélection des meilleurs modèles n'aurait pas dû être faite sur le seul critère de la performance mais sur un ensemble de critères permettant de supprimer les modèles non bijectifs.

Le Tableau III-5 présente les résultats pour les DCO dissoutes. Pour cet indicateur, le spectromètre UV/visible arrive en tête (RMSE = 24.9 mg/L), en utilisant huit longueurs d'onde (contrairement aux autres concentrations caractéristiques). L'étalonnage spectral est ici plus performant que celui utilisant la calibration globale fournie par s::can (RMSE = 51 mg/L). L'utilisation de la longueur d'onde UV (à 254 nm) permet à la sonde EFS de se placer en seconde position (RMSE = 33.7 mg/L). Les turbidimètres ont des performances légèrement en dessous des sondes mesurant dans l'ultra-violet (RMSE compris entre 39.1 et 176.8 mg/L). Parmi ces ensembles de capteurs, l'utilisation simultanée des deux turbidimètres dégrade la performance de prédiction (RMSE compris entre 92.4 et 176.8 mg/L) : les informations délivrées par les sondes Endress-Hauser et Krohne n'apportent pas d'éléments significatifs pour la prédiction de la DCO dissoute. Le produit Turbidité x Conductivité n'apporte pas systématiquement un gain en précision contrairement à la DCO brute.

Capteur(s)	Type de données Utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
s::pectrolyser	Absorbances	24.9	PLS (8,3) 200, 202.5, 225, 222.5, 227.5, 220, 205 et 230 nm (Figure III-14)
Sonde UV 254+	Intensité	33.7	P3 (254 nm) (Figure III-15)
TK	Turbidité	39.1	P3
TEH	Intensité	45.2	P3
TEH	Turbidité	47.6	P3
TEH-Cond	Intensités	49.2	T2
TEH-Cond	Turbidité - Conductivité	49.9	T2
TK	Intensité	50.8	P2
s::pectrolyser	DCO dissoute	51.0	P2, en utilisant la calibration globale
TK-Cond	Turbidité - Conductivité	55.0	T2
TK-Cond	Intensités	55.8	T2
Cond-pH	Intensités	63.9	T2
Cond-pH	Conductivité - pH	71.0	T2
TK-TEH-Cond	Intensités	92.4	T4
TK-TEH-Cond	Turbidités - Conductivité	95.3	T4
TK-TEH	Intensités	126.3	T1
TK-TEH	Turbidités	176.8	T1
Kajaani TS	Intensité	Non testé	

Tableau III-5 : Récapitulatif des 17 meilleurs modèles parmi les 54 testés pour l'estimation des DCO dissoutes par temps sec

La Figure III-14 montre les performances du modèle PLS (8,3) pour la prédiction de la DCO dissoute avec le spectromètre UV/Visible : les RMSE d'étalonnage (20.79 mg/L) et de vérification (34.1 mg/L) ont été calculées par la méthode proposée par Torres (2008). L'application de la méthode de Williamson étendue avec huit variables explicatives (les huit longueurs d'onde sélectionnées par les régressions PLS) et appliquée sur l'ensemble des échantillons disponibles a permis de trouver un modèle dont la RMSE est égale à 24.9 mg/L. Cette valeur est très proche de la moyenne pondérée des RMSE calculées par la méthode proposée par Torres (2008).

L'utilisation de la méthode étendue de Williamson en aval des méthodes PLS permet de calculer des modèles aux performances comparables tout en prenant en compte les incertitudes sur les huit longueurs d'onde.

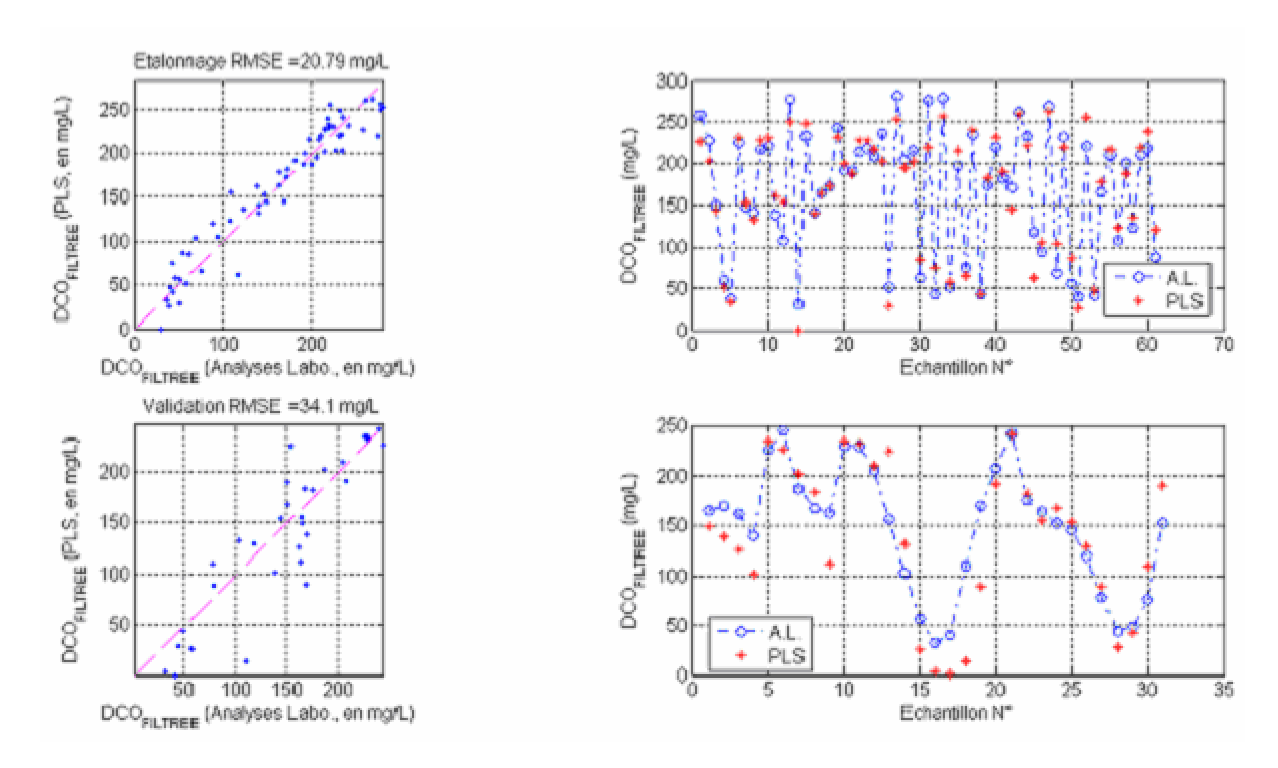


Figure III-14 : Performance du modèle PLS (8,3) pour la prédiction de la DCO dissoute

La Figure III-15 illustre la prédiction de la DCO dissoute pour la longueur d'onde UV de la sonde UV 254+. La valeur RMSE est satisfaisante, mais la relation n'est pas strictement croissante. Pour les intensités mesurées par la chaîne de mesure supérieures à 7.5 mA, l'intervalle de confiance à 95 % s'élargit assez rapidement.

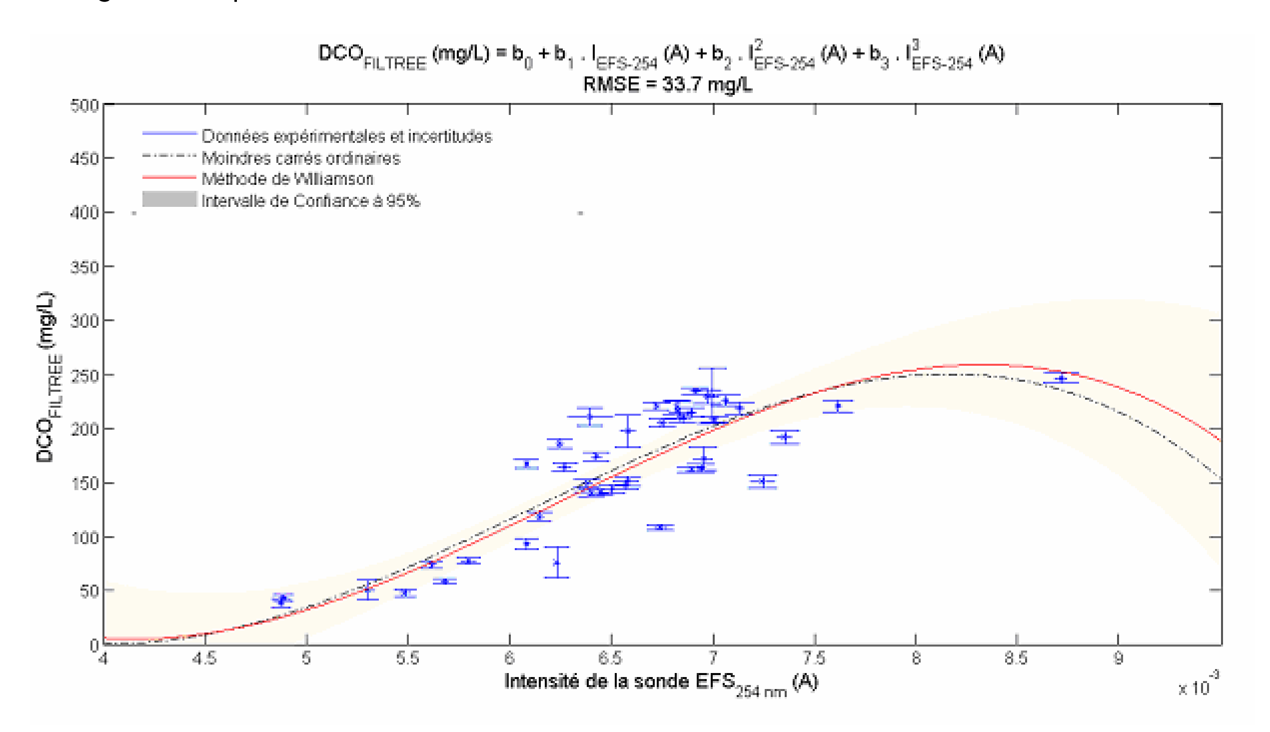


Figure III-15 : Polynôme du troisième degré : régression entre DCO dissoute et l'intensité de la sonde EFS à 254 nm

Le polynôme du 3ème degré, modèle le plus précis pour la prédiction des DCO dissoutes par la longueur d'onde UV de la sonde EFS (Figure III-15), n'est pas forcément le plus judicieux. Comme

pour les résultats de la DCO brute (Figure III-13), une autre méthode de sélection des meilleurs modèles aurait pu être mise en place. A défaut, une sélection finale manuelle fondée sur l'allure des courbes est possible.

B.2.1.B. DANS LES EAUX DE TEMPS DE PLUIE

L'ensemble des performances des modèles testés pour les eaux de temps de pluie est disponible en annexe N°4. Ci-après, seuls les meilleurs modèles par capteur ou groupe de capteurs sont présentés pour les MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

En temps de pluie, le s::pectrolyser est l'appareil qui a l'erreur de prédiction minimale pour les MES (Tableau III-6) : RMSE vaut 16.5 mg/L. Avec un ajustement local de la calibration globale, la prédiction est moins bonne (RMSE = 52.3 mg/L). Les turbidimètres sont assez performants sur ce jeu d'échantillons : entre 18.8 et 26.7 mg/L. Le turbidimètre Endress-Hauser est un peu moins performant que le Krohne. L'association des deux turbidimètres n'apporte pas de gain de prédiction par rapport au turbidimètre Krohne, contrairement au jeu de temps sec.

Capteur(s)	Type de données utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
s::pectrolyser	Absorbances	16.5	PLS (1,1) 715 nm
TK	Turbidité	18.8	P2
TK	Intensité	18.9	P3
TEH-TK	Intensités	20.5	T1
TEH	Intensité	25.6	P2
TEH-TK	Turbidités	25.7	T1
TEH	Turbidité	26.7	P3
s::pectrolyser	MES	52.3	P1, en utilisant la calibration globale

Tableau III-6 : Classement des 9 meilleurs modèles parmi les 24 testés pour l'estimation des MES par temps de pluie

Le Tableau III-7 présente les résultats pour les DCO brutes. Comme pour le jeu de temps sec, les associations d'un ou deux turbidimètres à un conductimètre sont plus performantes que les capteurs utilisés seuls.

Pour les DCO brutes, les associations d'un ou deux turbidimètre(s) avec un conductimètre fournissement les estimations les plus précises (RMSE compris entre 27.6 et 41.1 mg/L). Le spectromètre est assez performant : RMSE de 37.2 mg/L en utilisant un modèle à six longueurs d'onde. L'ajustement local de la calibration globale est moins précis (RMSE = 112.2 mg/L). Les turbidimètres, utilisés seuls, offrent des RMSE compris entre 50.4 et 70.7 mg/L. Le couple Conductivité – pH n'est pas pertinent pour prédire les DCO brutes (RMSE compris entre 92.5 et 244.4 mg/L).

Capteur(s)	Type de données utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
TK-TEH-Cond	Turbidités - Conductivité	27.6	T4
TK-Cond	Intensités	28.3	T2
TK-Cond	Turbidité - Conductivité	31.0	T2
TK-TEH-Cond	Intensités	31.3	T3
TEH-Cond	Turbidité - Conductivité	36.7	T2
s::pectrolyser	Absorbances	37.2	PLS (6,6) 227.5, 230, 225, 232.5, 222,5 et 235 nm
TK-TEH	Turbidités	38.5	T2
TEH-Cond	Intensités	41.1	T2
TK-TEH	Intensités	41.1	T2
TK	Intensité	50.4	P3
TK	Turbidité	51.8	P2
TEH	Intensité	68.7	P3
TEH	Turbidité	70.7	P2
Cond-pH	Intensité	92.5	T1
s::pectrolyser	DCO brute	112.2	P1, en utilisant la calibration globale
Cond-pH	Conductivité - pH	244.4	T2

Tableau III-7 : Récapitulatif des 16 meilleurs modèles parmi les 40 testés pour l'estimation des DCOb par temps de pluie

Le Tableau III-8 présente les résultats pour les DCO dissoutes. L'estimation la plus performante est une fois de plus, comme en temps sec, réalisée par un modèle PLS (2,2) calé à partir des données spectrales du s::pectrolyser. Les relations comprenant le produit Turbidité x Conductivité sont plus performantes que celles pour les capteurs utilisés seuls : les valeurs RMSE sont toujours inférieures à 20 mg/L. Cette tendance est assez différente de celle identifiée dans le jeu de temps sec. L'utilisation d'un ou deux turbidimètre(s) permet d'avoir des valeurs RMSE comprises entre 17.1 et 19.4 mg/L. La calibration globale du spectromètre UV/Visible, modifiée par une droite, n'offre pas de prédiction satisfaisante (RMSE = 155.6 mg/L).

Capteur(s)	Type de données Utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
s::pectrolyser	Absorbances	6.9	PLS (2,2) 200 et 202.5 nm
TK-Cond	Turbidité - Conductivité	10.2	T2
TK-Cond	Intensités	10.9	T2
TEH-Cond	Turbidité - Conductivité	11.1	T2
TK-TEH-Cond	Intensités	12.7	T4
TEH-Cond	Intensités	13.3	T2
Cond-pH	Intensités	13.5	T2
Cond-pH	Conductivité - pH	15.6	T1
TK-TEH	Intensités	17.1	T2
TK-TEH-Cond	Turbidités - Conductivité	19.2	T3
TK	Turbidité	24.1	P1
TEH	Intensité	24.3	P3
TK	Intensité	24.5	P1
TEH	Turbidité	26.4	P3
TK-TEH	Turbidités	29.4	T1
s::pectrolyser	DCO dissoute	115.6	P1, en utilisant la calibration globale

Tableau III-8 : Récapitulatif des 16 meilleurs modèles parmi les 43 testés pour l'estimation des DCO dissoutes par temps de pluie

Pour ce jeu de temps de pluie, les calibrations globales fournies par s::can et ajustées par des polynômes ne sont pas très performantes.

B.2.2. RELATIONS GLOBALES

L'ensemble des performances des modèles testés pour l'ensemble des échantillons est disponible en annexe N°5. Ci-après, seuls les meilleurs modèles par capteur ou groupe de capteurs sont présentés pour les MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

Le Tableau III-9 présente les modèles les plus performants pour la prédiction des concentrations en MES sur l'ensemble des échantillons. Le turbidimètre Krohne, éventuellement utilisé avec le Endress-Hauser, se montre le plus performant pour la prédiction des MES : RMSE comprises entre 18.5 et 21.2 mg/L. Le spectromètre UV/visible offre des valeurs de RMSE de 35.1 et 38.1 mg/L avec la calibration globale ajustée par une droite et une régression de type PLS à une longueur d'onde (380 nm, très différentes de celles déterminées pour les jeux précédents). Le turbidimètre Endress-Hauser semble être, une fois de plus, le moins performant des capteurs : RMSE voisin de 50 mg/L.

Capteur(s)	Type de données utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
TK	Turbidité	18.5	P3
TK-TEH	Turbidités	20.1	T1
TK-TEH	Intensités	21.2	T2
TK	Intensité	21.2	P3
s::pectrolyser	MES	35.1	P1, en utilisant la calibration globale
s::pectrolyser	Absorbance	38.1	PLS (1,1) 380 nm
TEH	Intensité	48.8	P2
TEH	Turbidité	51.2	P1

Tableau III-9 : Classement des 8 meilleurs modèles parmi les 26 testés pour l'estimation des MES pour tous les échantillons

Le Tableau III-10 présente les résultats pour les DCO brutes. L'association des deux turbidimètres et du conductimètre permet d'estimer le plus finement les concentrations en DCO_b : RMSE égal à 51.9 mg/L. Le s::pectrolyser arrive en seconde (RMSE = 57.9 mg/L) et troisième (RMSE = 58.9 mg/L) positions : l'utilisation de la calibration globale semble être très légèrement plus performante que la régression spectrale (227.5 nm). Cette longueur d'onde est conforme à celles utilisées en temps de pluie mais est très éloignée de celle utilisée en temps sec (710 nm). Les associations d'des ou deux turbidimètres avec le conductimètre permettent des estimations plus précises que les turbidimètres utilisés sans le conductimètre. Une fois de plus, le produit Turbidité x Conductivité (relations de type T2 ou T4) semble apporter un gain significatif pour la prédiction par rapport aux relations de types T1 ou T3. Pour l'ensemble des capteurs ou groupes de capteurs, l'utilisation des intensités semble délivrer des estimations plus précises que les modèles calculés à partir des grandeurs physiques.

Capteur(s)	Type de données utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
TK-TEH-Cond	Intensités	51.9	T4
s::pectrolyser	DCO brute	57.9	P1, en utilisant la calibration globale
s::pectrolyser	Absorbance	58.9	PLS (1,1) 227.5 nm
TK-Cond	Intensités	59.1	T2
TK-Cond	Turbidité - Conductivité	72.7	T2
TK-TEH-Cond	Turbidités - Conductivité	76.8	T4
TEH-Cond	Intensités	81.8	T2
TK	Intensité	94.0	P1
TK-TEH	Intensités	98.7	T1
TEH	Intensité	101.9	P3
TEH-Cond	Turbidité - Conductivité	108.8	T2
TK	Turbidité	110.6	P2
TK-TEH	Turbidités	144.5	T2
Cond-pH	Intensités	150.3	T1
TEH	Turbidité	169.6	P1
Cond-pH	Conductivité - pH	187.6	T1

Tableau III-10 : Récapitulatif des 16 meilleurs modèles parmi les 42 testés pour l'estimation des DCOb pour tous les échantillons

Le Tableau III-11 présente les résultats pour les DCO dissoutes. L'étalonnage spectral du s::pectrolyser offre l'estimation la plus performante (RMSE inférieur à 22 mg/L) basée sur les deux premières longueurs d'onde (200 et 202.5 nm) : ces longueurs d'onde sont conformes à celles utilisées pour les deux précédents jeux. Les autres capteurs offrent des RMSE supérieurs à 40 mg/L. Comme pour les DCO brutes les relations comprenant le produit Turbidité x Conductivité ou utilisant les intensités (4-20 mA) semblent les plus performantes.

Capteur(s)	Type de données Utilisées	RMSE (mg/L)	Relation
s::pectrolyser	Absorbances	21.9	PLS (2,2) 200 et 202.5 nm
TK-TEH-Cond	Intensités	41.8	T4
TEH-Cond	Intensités	42.2	T2
TK-Cond	Intensités	42.9	T2
TK-Cond	Turbidité - Conductivité	47.4	T2
s::pectrolyser	DCO dissoute	49.5	P1, en utilisant la calibration globale
TK-TEH	Intensités	50.4	T2
Cond-pH	Intensités	50.4	T2
TEH-Cond	Turbidité - Conductivité	52.6	T2
TK-TEH	Turbidités	53.3	T2
TEH	Intensité	55.6	P3
Cond-pH	Conductivité - pH	63.6	T2
TK	Intensité	67.4	P2
TEH	Turbidité	68.5	P2
TK	Turbidité	77.3	P1
TK-TEH-Cond	Turbidités - Conductivité	94.8	T3

Tableau III-11 : Récapitulatif des 16 meilleurs modèles parmi les 43 testés pour l'estimation des DCO dissoutes pour tous les échantillons

B.2.3. CONCLUSIONS SUR LES MODELES DE REGRESSIONS

Aucun capteur ou groupe de capteurs n'offre des modèles de prédiction précis pour l'ensemble des indicateurs. Les turbidimètres utilisant une longueur d'onde dans l'infra-rouge et spécialement le Krohne semblent fournir les modèles plus précis pour la prédiction des concentrations en MES. Les appareils mesurant dans l'UV (UV-Probe 254+ et le s::pectrolyser) fournissent des modèles précis pour l'estimation des DCO dissoutes. Les associations d'un ou deux turbidimètres et d'un conductimètre permettent d'estimer précisément les DCO brutes. Les modèles de régression spectrale (PLS) ne sont pas toujours plus performants que de simples ajustements de la calibration globale fournie par s::can spécialement pour les ensembles ayant un grand nombre d'échantillons (temps sec et globalité).

B.3. TEST DU COMPORTEMENT DES CAPTEURS SOUS DIFFERENTES CONDITIONS

Cette partie présente les résultats les plus importants de la thèse, ceux concernant la robustesse des méthodes proposées. Chacun des paragraphes suivants détaille les incertitudes types absolues, relatives, les taux de redondance entre les capteurs et les taux de satisfaction aux tests des écarts entre les estimations faites par les capteurs et les analyses effectuées en laboratoire par les méthodes normalisées. L'ensemble de ces méthodes a été décrit au paragraphe B.2.3.

Les résultats sont systématiquement présentés dans des Tableaux, où les meilleures valeurs (incertitudes types les plus faibles et taux de redondances les plus élevés) sont signalées en gras. Afin de présenter ces résultats, assez indigestes pour le lecteur, seuls les résultats détaillés du test

des variations de concentrations et sur la globalité des tests sont présentés en détail dans ce rapport. L'ensemble des autres résultats est disponible dans l'Annexe N°7.

B.3.1. TEST DES VARIATIONS DE CONCENTRATIONS

La Figure III-16 montre les effets provoqués par les ajouts de boues (indiqués par les flèches marrons) et par la dilution avec de l'eau potable (flèches bleues) sur les concentrations en MES (en noir) estimées à partir d'une chronique des intensités du turbidimètre Krohne. L'intervalle de confiance à 95 % de ces estimations est représenté en pointillés noirs. Parallèlement aux travaux effectués sur les données acquises toutes les secondes, des analyses en laboratoire ont été effectuées sur des échantillons prélevés manuellement : cercles verts, respectivement rouges, si les valeurs sont concordantes, respectivement non concordantes, avec les concentrations estimées par le turbidimètre Krohne.

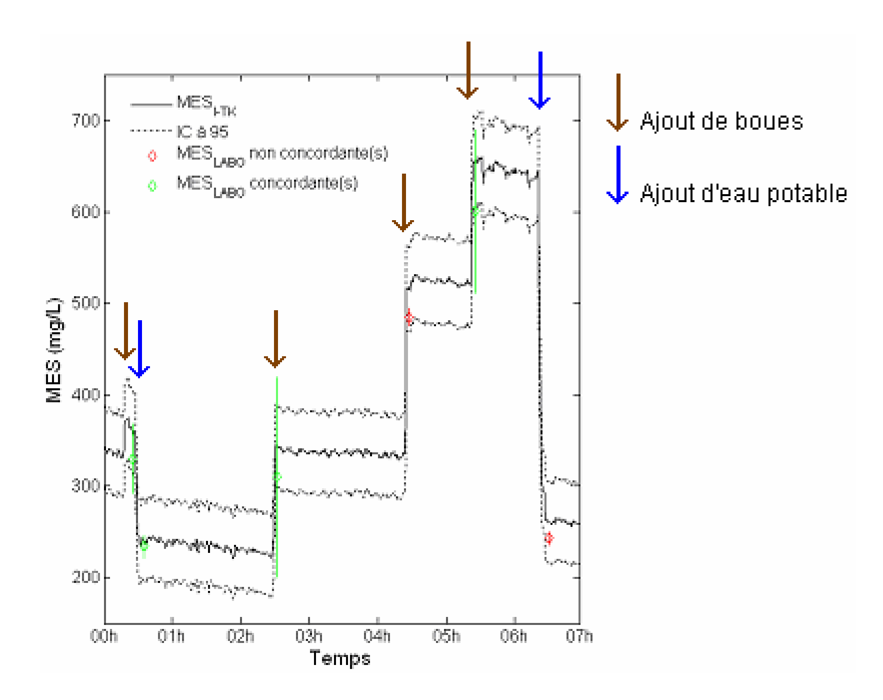


Figure III-16 : Effet des ajouts de boues ou d'eau potable sur les estimations des concentrations en MES par le turbidimètre Krohne

L'ensemble des résultats présentés ci-après est un résumé statistique de ce type de représentation pour l'ensemble des indicateurs, des capteurs ou des groupes de capteurs et pour la durée totale du test sur les variations de concentrations.

B.3.1.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Les Tableaux III-12, 13 et 14 résument les incertitudes types absolues et relatives calculées toutes les secondes pour, respectivement, les MES, DCO brutes et DCO dissoutes lors de cet essai.

Pour les MES (Tableau III-12), les incertitudes types minimales (Min) et moyennes (Moy.) ont des ordres de grandeurs similaires au RMSE (présentés dans le Tableau III-3). A l'exception des conversions effectuées à partir des intensités du turbidimètre Krohne (I_{TK} , utilisé seul et I_{TT}, utilisé avec le turbidimètre Endress-Hauser), l'ensemble des capteurs offre des incertitudes types maximales relativement éloignées des RMSE dont l'écriture est assez proche de l'erreur résiduelle ε. Dans le Tableau III-3, les deux modèles de régressions I_{TT} et I_{TK} étaient respectivement classés troisième et quatrième en terme de précision (RMSE faibles) : ils semblent offrir les incertitudes types les plus stables, contrairement aux modèles de régression GP_{TT} et GP_{TK}.

A l'exception du turbidimètre Endress-Hauser, les incertitudes types relatives minimales et moyennes sont inférieures à 12 %. Seul le s::pectrolyser offre une incertitude type relative maximale inférieure à 50 %.

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.8	21.8	21.1	41.9	**19.3**	21.0	37.1
	Moy.	59.4	65.3	22.8	26.3	46.2	**19.7**	22.8	43.7
	Max	265.7	269.7	**30.6**	113.4	176.4	42.5	150.4	122.3
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	2.8	4.4	4.7	**2.0**	3.2	2.8
	Moy.	30.6	33.5	9.6	9.7	11.7	**8.6**	9.4	11.1
	Max	232.2	204.1	102.4	71.0	> 10^3	> 10^3	> 10^3	**41.8**

Tableau III-12 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (Variations de concentrations)

Les incertitudes types fournies par le turbidimètre Endress-Hauser sont parfois très élevées. Malgré les méthodes de filtrage mises en place, les signaux (intensités et turbidités) de ce turbidimètre sont très bruités : assez souvent, le turbidimètre se mettait en défaut et délivrait des valeurs proches de la valeur maximale de sa gamme (4 000 NTU). Malgré le filtre ébarbeur, ces valeurs n'ont pas toujours été supprimées. Sur la Figure III-17, les signaux d'intensité et de turbidité (à gauche) et les estimations des MES faites (à droite) sont représentés.

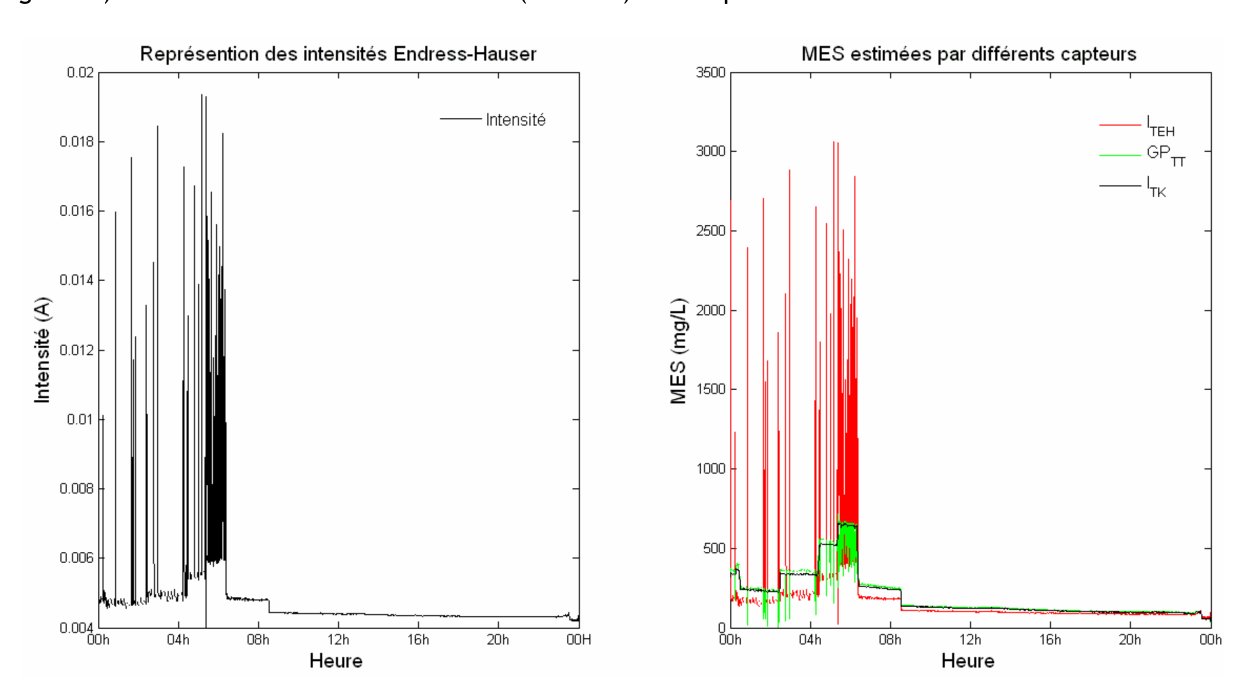


Figure III-17 : Exemple de bruit sur les signaux du turbidimètre Endress-Hauser

Différents positionnements du capteur dans le bac ont été testés. Quel que soit l'emplacement du capteur, ce problème n'a pu être résolu : les conditions hydrauliques (écoulement changeant, présence de bulles d'air) ou le système de nettoyage spécifique (balai racleur sur la cellule) sont peut-être à l'origine de ce souci rencontré uniquement pour ce capteur.

Ainsi toutes les concentrations (en MES, DCO brutes et dissoutes) estimées partiellement ou totalement avec ce capteur, indexées $_{TEH}$, $_{TT}$, $_{THC}$ et $_{TTC}$, sont parfois très incertaines.

Une étape de validation des données ou d'autres paramètres pour la première étape du filtre (suppression des intensités inférieures à 4 mA et supérieures à 20 mA) aurait peut-être été capable de résoudre ce problème.

Pour les DCO brutes (Tableau III-13), les incertitudes types absolues s'éloignent assez rapidement des RMSE (Tableau III-4). L'ensemble des conversions effectuées par les capteurs offre des incertitudes types absolues maximales supérieures à 210 mg/L.

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	98.7	155.2	62.3	62.5	182.6	95.4	80.2	918.5
	Moy.	118.2	162.1	**72.6**	85.9	284.7	120.4	83.2	$> 10^3$
	Max	$> 10^3$	597.3	**216.4**	318.1	349.6	$> 10^3$	278.9	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	95.0	215.4	270.7	341.6	NaN	84.9	**57.3**
	Moy.	NaN	123.5	$> 10^3$	$> 10^3$	665.1	NaN	87.6	101.7
	Max	NaN	222.5	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	216.6	934.7
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	13.7	7.1	7.0	9.1	**2.1**	4.7	4.6	42.9
	Moy.	22.0	32.5	11.9	13.4	**5.8**	34.3	14.1	159.6
	Max	$> 10^3$	261.6	71.7	67.7	**7.1**	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	8.8	92.6	84.2	77.4	NaN	4.5	6.4
	Moy.	NaN	15.7	247.9	$> 10^3$	686.2	NaN	13.5	12.8
	Max	NaN	63.0	451.5	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	29.3

Tableau III-13 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (Variations de concentrations)

Pour les DCO dissoutes (Tableau III-14), le constat est similaire à celui des DCO brutes. La seule différence vient des incertitudes types calculées à partir du s::pectrolyser : elles sont très élevées. Le modèle retenu pour les DCO dissoutes est un modèle de type PLS et non un ajustement de l'étalonnage global proposé par le constructeur (type de modèles retenus pour les MES et DCO brutes).

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70.1	75.3	49.9	**0.9**	> 10^3	130.3	207.7	**0.9**
	Moy.	89.3	80.7	**59.3**	111.6	> 10^3	261.8	> 10^3	> 10^3
	Max	873.3	375.0	**190.7**	695.5	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	114.5	71.5	134.9	NaN	280.9	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	> 10^3	220.0	293.6	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	NaN	NaN	> 10^3	568.5	723.3	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32.3	16.1	18.2	**0.3**	NaN	19.4	170.2	**0.3**
	Moy.	49.1	49.4	**33.9**	45.2	NaN	81.7	179.8	> 10^3
	Max	246.1	270.6	564.0	> 10^3	NaN	> 10^3	**214.4**	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	69.4	67.3	86.8	NaN	101.6	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	387.8	> 10^3	610.2	NaN	700.8	> 10^3
	Max	NaN	NaN	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau III-14 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (Variations de concentrations)

Pour les DCO brutes et dissoutes et dans une moindre mesure pour les MES, les incertitudes types absolues sont souvent très éloignées des RMSE. Ce constat est probablement dû à l'élargissement rapide de l'intervalle de confiance à 95 % associé à l'estimation des concentrations (Figures III-12 et 13). Pour certaines relations, cet intervalle (en gris) devient très grand pour les plus hautes valeurs de la gamme (Figure III-18).

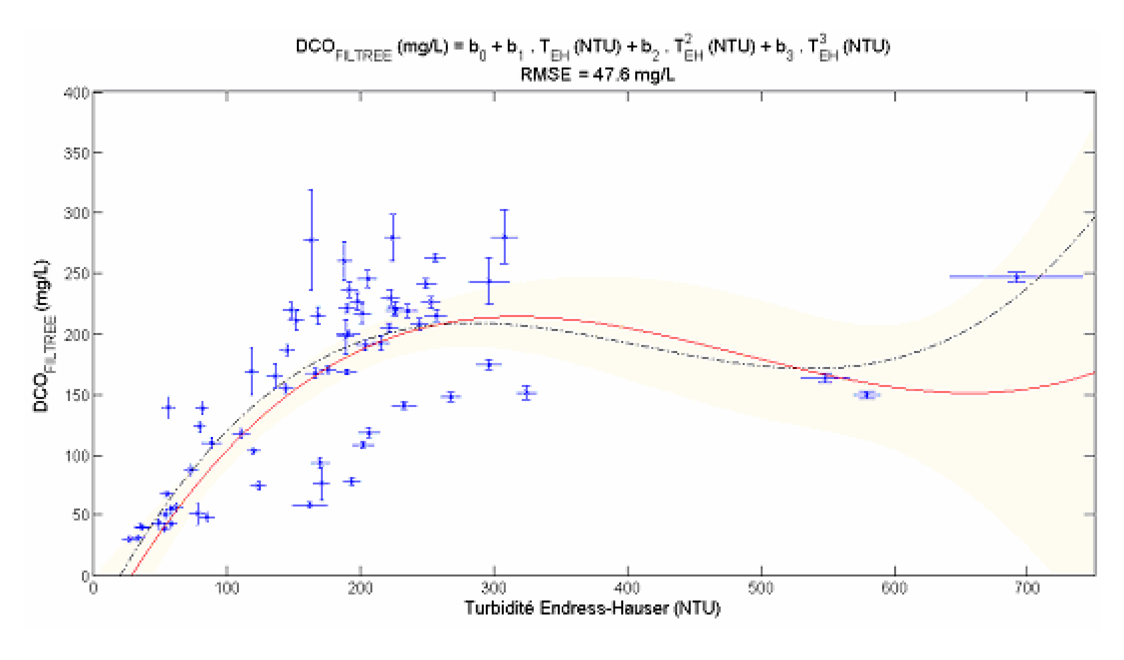


Figure III-18 : Exemple d'un intervalle de confiance à 95 % élargi pour les fortes valeurs

Ce constat implique que la méthode de sélection des modèles, selon le seul critère du RMSE, n'était pas forcément la plus judicieuse. Une méthode de sélection des modèles plus performante aurait pu être mise en place pour tenir compte d'autres critères que la précision : gamme d'incertitude type absolues et/ou relatives associées à la prédiction, bijectivité de la fonction de régression, etc.

Les incertitudes types sont aussi souvent très importantes pour les prédictions des concentrations en DCO dissoutes par le modèle PLS (8,3). Ce constat est probablement dû aux incertitudes types élevées pour les premières longueurs d'onde du spectre (Figure III-19 et Tableau III-5).

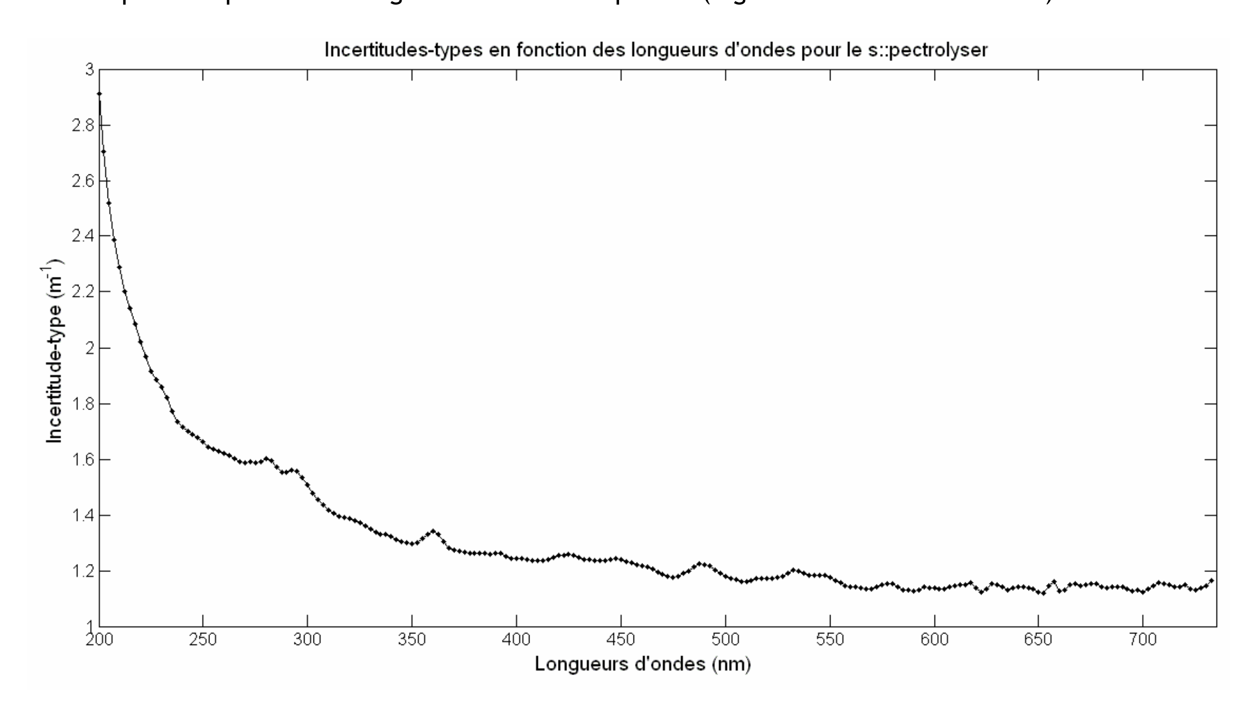


Figure III-19 : Incertitudes types sur les absorbances du s::pectrolyser

Les incertitudes types absolues sont parfois très faibles (très inférieures aux RMSE), spécialement pour la prédiction des DCO dissoutes à l'aide d'un ou deux turbidimètre(s). L'origine de ces valeurs peut être expliquée par les covariances négatives entre les paramètres des modèles de régression, lesquelles peuvent, sous certaines conditions, fortement réduire les incertitudes voire les rendre complexes (ce qui explique les NaN dans les résultats présentés dans le paragraphe C.3).

B.3.1.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

Les Tableaux III-15, 16 et 17 résument les taux de redondances calculés à partir de tests sur les écarts (Equation III-23) effectués toutes les secondes entre les capteurs pour, respectivement, les estimations en MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

Les taux de redondance entre les capteurs donnés dans le Tableau III-15 pour les MES montrent une redondance moyenne (environ 70 %) entre les deux turbidimètres utilisés seuls (TEH et TK, pour les intensités et les grandeurs physiques). Ce taux est inférieur à celui déterminé lors des autres essais : ceci peut probablement s'expliquer par la sensibilité des turbidimètres utilisant la néphélométrie (Sutherland *et al.*, 2000) à la couleur noire des boues. L'utilisation simultanée des deux turbidimètres offre des valeurs comparables (taux supérieur à 95 %) à celles fournies par le turbidimètre Krohne. Les taux de redondance pour la sonde UV 254+ (I_{EFS}) et le s::pectrolyser sont moins élevés : entre 21 et 31.4 % pour la sonde EFS et entre 18.2 et 42.2 % pour la sonde s::can.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
:I_{TEH}	-	100.0	69.5	67.8	23.2	65.2	69.2	34.0
GP_{TEH}	-	-	76.2	70.8	31.0	70.5	72.6	42.2
I_{TK}	-	-	-	100.0	21.0	**99.1**	95.7	29.4
GP_{TK}	-	-	-	-	25.0	99.0	99.4	30.7
I_{EFS}	-	-	-	-	-	23.6	24.5	31.4
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	95.8	29.7
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	18.2
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-15 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (Variations de concentrations)

Pour les DCO brutes (Tableau III-16), les taux de réussite aux tests des écarts sont globalement plus élevés grâce aux incertitudes types plus élevées (Tableau III-13) que pour les MES. Les deux turbidimètres sont bien concordants (taux d'environ 90 %). La sonde EFS délivre des estimations rarement voire jamais concordantes avec celles fournies par les autres capteurs. La sonde s::can donne des concentrations similaires aux turbidimètres entre 34 et 53 % du temps.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	94	89	93	0	72	70	**100**	NaN	59	**100**	**100**	98	NaN	64	47
GP_{TEH}	-	-	91	91	0	93	90	**100**	NaN	90	**100**	97	93	NaN	88	40
I_{TK}	-	-	-	100	0	93	92	**100**	NaN	86	**100**	98	79	NaN	78	48
GP_{TK}	-	-	-	-	0	94	94	**100**	NaN	96	**100**	98	76	NaN	90	53
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	5	NaN	0	56	0	0	NaN	0	2
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	96	**100**	NaN	**100**	**100**	92	71	NaN	98	34
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	NaN	99	**100**	93	72	NaN	**100**	45
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	94	69	NaN	99	26
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	91	93
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	69	91
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-16 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (Variations de concentrations)

Pour les DCO dissoutes (Tableau III-17), les taux de réussite sont supérieurs à 85 %. Ce constat est très probablement du aux fortes incertitudes absolues données par l'ensemble des capteurs (Tableau III-14).

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	**100**	99	NaN	**100**	**100**	90	NaN	NaN	**100**	97	98	NaN	**100**	**100**
GP_{TEH}	-	-	95	99	NaN	**100**	**100**	91	NaN	NaN	**100**	95	98	NaN	**100**	**100**
I_{TK}	-	-	-	88	NaN	99	**100**	91	NaN	NaN	**100**	85	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	99	**100**	90	NaN	NaN	**100**	93	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	NaN	NaN	**100**	99	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	**100**	88	89	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-17 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (Variations de concentrations)

B.3.1.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Les Tableaux III-18, 19 et 20 résument les taux de redondances entre les estimations réalisées par les capteurs et les analyses en laboratoire pour, respectivement, les estimations en MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

Pour l'ensemble des indicateurs et des capteurs, les taux de redondances entre les estimations en continu et les concentrations mesurées sur les échantillons sont assez médiocres. Seules les estimations pour les MES (Tableau III-18) offrent des taux supérieurs à 10 %. Les turbidimètres mono-longueur d'onde (utilisés seul ou en paire) permettent d'estimer des concentrations identiques, aux incertitudes près, aux analyses en laboratoire pour 14.7 à 32.4 % des échantillons. Le turbidimètre Krohne semble plus performant que l'Endress-Hauser (en néphélométrie). Les taux varient entre 32.4 % (intensités) et 26.5 % (grandeurs physiques – turbidités) pour le premier. Pour le second, ils n'excèdent pas 20.6 % malgré des incertitudes types absolues plus élevées (Tableau III-12).

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	20.6	14.7	**32.4**	26.5	2.9	26.5	17.6	0.0

Tableau III-18 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de concentrations)

Sur la Figure III-20, deux estimations de MES à partir des intensités de la sonde EFS (à gauche) et du turbidimètre Krohne (à droite) sont fournies. Les signaux et leurs intervalles de confiance à 95 % sont tracés : en bleu pour la sonde EFS, en noir pour le turbidimètre mono-longueur d'onde. Les concentrations en MES déterminées par les analyses en laboratoire sont représentées par les cercles : en vert lorsque les estimations et les analyses sont concordantes aux incertitudes près, en rouge dans le cas contraire.

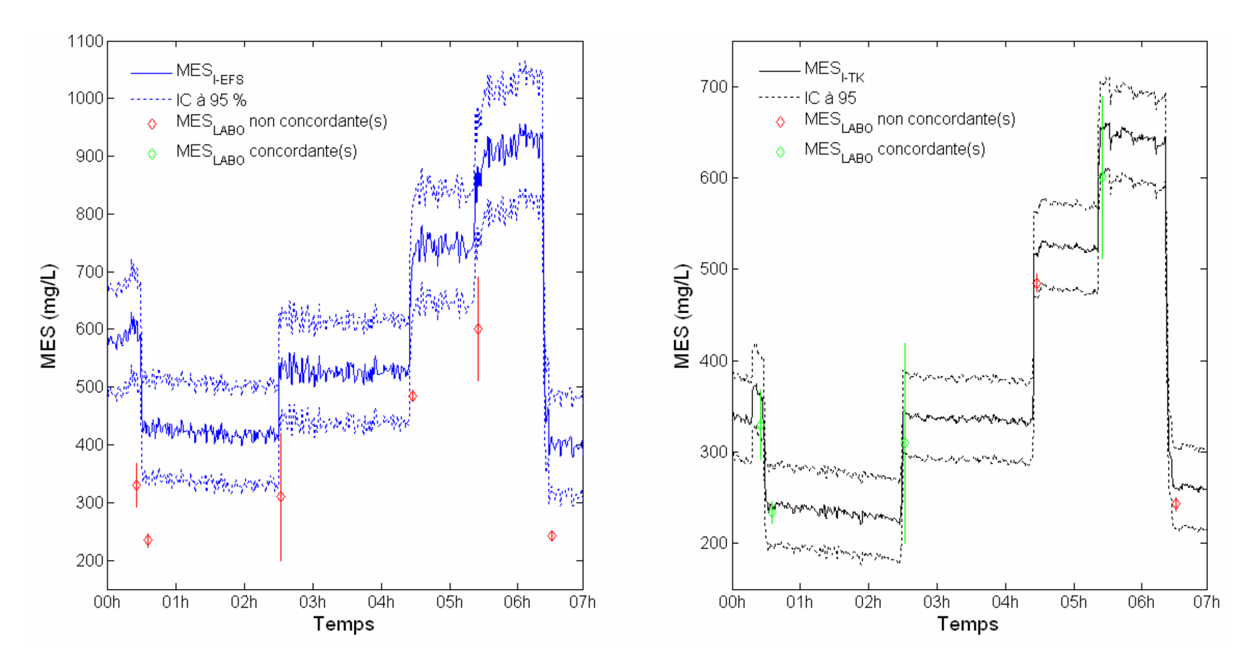


Figure III-20 : Comparaison des MES estimées et mesurées pour la sonde EFS (à gauche) et le turbidimètre Krohne (à droite)

Pour la sonde EFS, le signal suit les variations de concentrations mais les surestime toujours : le manque de puissance du module de nettoyage EFS E8492-P est peut-être à l'origine de ce résultat. A droite, les analyses en laboratoire sont systématiquement inclues dans l'intervalle de confiance à 95 %, mais le test des écarts n'est pas vérifié pour les échantillons de 4h32 et 6h35.

La Figure III-20 illustre la différence entre les taux de redondance des modèles de régression I_{TK} et I_{EFS} présentés dans le Tableau III-18.

Pour les DCO brutes (Tableau III-19) et dissoutes (Tableau III-20), les concentrations estimées en continu par les capteurs et celles mesurées en laboratoires ne sont pratiquement jamais concordantes malgré les estimations peu précises effectuées par les capteurs ou les groupes de capteurs (Tableaux III-13 et 14). Seules les utilisations de grandeurs physiques (GP_{TKC} : turbidimètres Krohne et conductivité Yokogawa ou GP_{Cp} : conductivité et pH Yokogawa) semblent donner des taux plus élevés que les autres capteurs : mais ces estimations sont souvent très incertaines (Tableau III-13).

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	8.8	8.8	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	11.8
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	**35.3**	5.9	**35.3**	0.0	0.0	0.0

Tableau III-19 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (Variations de concentrations)

Pour les DCO dissoutes, le constat est le même : les capteurs qui offrent les meilleurs taux de redondances sont ceux qui présentent les incertitudes les plus grandes (Tableau III-26).

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	5.9
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	29.4	**52.9**	11.8	0.0	17.6	20.6

Tableau III-20 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (Variations de concentrations)

Pour les paragraphes B.3.2 à B.3.6, afin des ne pas accumuler des tableaux de chiffres, seules les conclusions principales sont fournies dans le corps du texte : les valeurs détaillées des résultats sont fournies en Annexe N°7.

B.3.2. TEST DES VARIATIONS DE TEMPERATURE

B.3.2.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Pour les MES, les résultats sont similaires à ceux de la première phase des tests. Les incertitudes types maximales sont cette fois-ci plus faibles pour le turbidimètre Krohne (en utilisant la turbidité) et le spectromètre UV/Visible. L'utilisation d'eaux brutes (refroidies ou chauffées), non dopées par des boues ou diluées avec de l'eau potable, n'implique plus des incertitudes types absolues éloignées des RMSE pour chacun de ces modèles.

Concernant l'estimation des concentrations en DCO brutes, seuls le turbidimètre Krohne (avec les intensités et les turbidités) et le spectromètre UV/Visible offrent des incertitudes types maximales du même ordre de grandeur que leurs RMSE respectifs.

Pour les DCO dissoutes, seules les estimations à partir des intensités du turbidimètre Krohne sont réalisées avec des incertitudes types absolues stables. Les autres modèles impliquent des incertitudes types maximales supérieures aux RMSE. Les estimations des DCO dissoutes à partir du modèle de régression spectrale (PLS) sont une fois de plus très incertaines (incertitudes types supérieures à 1 000 mg/L).

B.3.2.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

L'ensemble des capteurs, à l'exception de la sonde UV 254+, fournit des estimations des concentrations en MES concordantes : les taux de réussite aux tests des écarts sont supérieurs à 96 %. Les deux turbidimètres mono-longueur d'onde sont beaucoup plus souvent concordants (à plus de 97.7 % contre environ 70 % pour la première phase de test). Le module de nettoyage de la sonde EFS et l'absence de produit dopant sombre (comme les boues dans la première phase de test) sont les deux raisons les plus plausibles pour expliquer ces résultats.

Les observations sont exactement les mêmes que lors de l'essai précédent pour les DCO brutes et dissoutes : tous les capteurs, à l'exception de la sonde EFS, fournissent des estimations redondantes.

B.3.2.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Pour les MES (Tableau III-21), le classement des turbidimètres a changé : le turbidimètre Endress-Hauser est concordant sur deux échantillons de plus que le Krohne. Lors de ce test, le turbidimètre Endress-Hauser (utilisant la néphélométrie) ne semble plus perturbé par la couleur noire des boues. Le meilleur taux de redondance de ce turbidimètre est probablement dû aux incertitudes types absolues plus élevées sur les estimations effectuées par ce capteur que celles réalisées à partir du turbidimètre Krohne. Le spectromètre UV/Visible a cette fois-ci un taux non nul, contrairement à l'UV-Probe 254 +.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	**30.8**	**30.8**	15.4	15.4	0.0	15.4	23.1	7.7

Tableau III-21 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de températures)

Pour les DCO brutes et dissoutes, les résultats sont similaires à ceux de la première phase. Les estimations des DCO par les méthodes proposées dans ce rapport ne sont pratiquement jamais identiques, aux incertitudes près, aux concentrations mesurées par les méthodes normalisées. Les taux parfois très bon de concordance entre certains capteurs et les analyses en laboratoires sont dus aux incertitudes types absolues assez fortes sur les estimations.

B.3.3. TEST DES VARIATIONS DE COULEURS

B.3.3.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Pour les MES, seul le turbidimètre Krohne (et uniquement à partir des intensités) permet aux incertitudes types absolues de rester proche des RMSE (26.5 mg/L au maximum). Pour les autres capteurs, les incertitudes types maximales varient entre 1.5 et 3 fois la valeur de leurs RMSE respectifs. Seules les estimations effectuées avec le turbidimètre Endress-Hauser sont parfois fortement incertaines (incertitudes types maximales supérieures 260 mg/L).

Pour les DCO brutes, seul le spectromètre UV/Visible permet aux incertitudes types absolues d'être du même ordre de grandeur que le RMSE. Les autres capteurs sont moins performants. Les observations sont similaires pour les DCO dissoutes. Cette fois ci, les estimations par le modèles PLS (8,3) délivrent parfois des incertitudes types absolues proches des RMSE : seul le minimum est inférieur à 30 mg/L.

B.3.3.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

L'ensemble des capteurs est concordant plus de 90 % du temps pour la prédiction des MES, à l'exception de la sonde EFS, dont les taux de correspondance sont similaires à ceux de la phase sur les variations de températures mais supérieurs à ceux trouvés lors des variations de concentrations. Ils sont compris entre 17.5 et 47.6 %. Les variations de couleurs, effectuées pour perturber les appareils mesurant dans le visible (turbidimètre bi-longueurs d'onde et spectromètre UV/visible), ne semblent pas avoir d'effet sur les estimations.

Pour les DCO brutes et dissoutes, les observations ne changent pas. Les estimations en DCOb effectuées grâce à la sonde EFS ne sont que rarement concordantes avec les autres et les deux turbidimètres mono-longueur d'onde sont très concordants.

B.3.3.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Comme lors de la phase sur les variations de température, le turbidimètre Endress-Hauser offre le taux de concordance le plus élevé avec les analyses faites en laboratoire pour l'estimation des concentrations en MES. Le spectromètre UV/Visible est ici plus performant que le turbidimètre Krohne, qui semble être perturbé par les variations de couleur.

Pour les DCO brutes et dissoutes, les taux sont toujours aussi médiocres : seuls les modèles de régression les plus incertains semblent offrir des redondances satisfaisantes par rapport aux analyses en laboratoire.

B.3.4. TEST DES VARIATIONS DE GRANULOMETRIE

B.3.4.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Pour les MES, seules les incertitudes types liées aux estimations faites par le turbidimètre Krohne et le s::pectrolyser restent proches des RMSE. Les incertitudes types maximales des estimations délivrées par les autres capteurs varient entre 1.5 et 5 fois les valeurs de RMSE. Comme pour les phases de test précédentes, le turbidimètre Endress-Hauser montre de temps en temps des incertitudes types absolues supérieures à 200 mg/L.

Pour la DCO brute, seules les incertitudes calculées pour le spectromètre UV/Visible et le turbidimètre Krohne (intensités) ne diffèrent pas trop des RMSE. Pour ce capteur, comme pour le spectromètre, les incertitudes types relatives sont inférieures à 30%.

Pour les DCO dissoutes, seul le turbidimètre Krohne (avec les intensités), présente des incertitudes types absolues stables. Les estimations par le modèle PLS (8,3) sont une fois de plus très incertaines.

B.3.4.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

Pour les MES, les taux de redondance sont bons, exceptés pour le turbidimètre Endress-Hauser (entre 40 et 50 %) et la sonde UV 254 + (entre 10 et 45 %). Le s::pectrolyser et le turbidimètre Krohne, utilisé seul ou avec l'Endress-Hauser, fournissent des estimations concordantes aux incertitudes près dans plus de 90 % des cas.

Pour les DCO brutes et dissoutes, les taux de redondances du turbidimètre Endress-Hauser sont, comme pour les MES, plus faibles pour les expériences précédentes. Ils sont le plus souvent inférieurs à 50 %. Pour les autres capteurs ou groupes de capteurs, les taux ne sont pas significativement différents de ceux des essais antérieurs.

B.3.4.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Pour les MES, le turbidimètre Krohne est le capteur le plus fidèle aux analyses en laboratoire malgré la bonne précision des modèles de régression. Le turbidimètre Endress-Hauser et le spectromètre UV/Visible complètent le podium. Le turbidimètre Endress-Hauser, utilisant la néphélométrie, semble être perturbé par les variations de granulométrie conformément à Conner et De Visser (1992 et Sutherland *et al.* (2000).

Pour les DCO brutes et dissoutes peu de redondances sont trouvées entre les capteurs et les concentrations mesurées.

B.3.5. TEST DES VARIATIONS DE DENSITE

B.3.5.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Pour les MES, les constatations sont toujours les mêmes. Les incertitudes types estimées par le turbidimètre Krohne et le spectromètre UV/Visible sont proches des RMSE. Pour les autres sondes, les incertitudes types maximales sont souvent de l'ordre de 1.5 à 5 fois les valeurs de RMSE.

Pour les DCO brutes, seule la sonde s::can présente des incertitudes types absolues stables. Les autres capteurs présentent, au minimum, des incertitudes types maximales très élevées.

Pour les DCO dissoutes, une fois de plus les incertitudes types maximales sont très élevées pour l'ensemble des capteurs. Le modèle PLS n'offre toujours pas d'incertitudes types satisfaisantes.

B.3.5.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

Lors de ces essais sur des eaux dopées avec des billes de verre, le taux de redondance entre les deux turbidimètres est plus faible que lors des expériences précédentes et équivalent au test effectué avec de la terre de diatomée (variation de granulométrie, paragraphe B.2.3.A). Le turbidimètre bi longueur d'onde a des taux très faibles de redondance (inférieurs à 13 %). Les mauvais taux de redondance entre les turbidimètres sont probablement explicables pour cette expérience par la création en continu de dépôts de billes de verre dans le canal et par le positionnement à des emplacements différents de chacune des sondes. Le s::pectrolyser fournit des estimations comparables à celles fournies par le turbidimètre Krohne dans près de 95 % des cas mais significativement différentes de celles fournies par le turbidimètre Endress-Hauser dans près de 80 % des cas.

Pour les DCO brutes, les observations varient peu. Le spectromètre UV/Visible a des taux de redondance compris entre 20 et 40 %, la sonde EFS est toujours très peu cohérente avec les autres.

Pour les DCO dissoutes, les capteurs sont tous cohérents. A l'exception des deux turbidimètres mono-longueur d'onde qui ont un taux de réussite au test des écarts d'environ 80 % : un taux équivalent à celui trouvé lors du test avec les variations de gammes granulométriques et inférieur à ceux des autres tests (généralement supérieur à 95 %).

B.3.5.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Le classement des capteurs les plus concordants avec les concentrations en MES mesurées en laboratoire est légèrement différent que celui du test précédent. Le taux de redondance du turbidimètre Endress-Hauser est nul. Le turbidimètre Krohne, utilisé seul ou en association avec l'Endress-Hauser, et le s::pectrolyser occupent le podium des estimations les plus comparables aux analyses effectuées en laboratoire.

Pour les DCO brutes et dissoutes, les correspondances entre les estimations et les mesures sur échantillons restent médiocres.

B.3.6. TEST DES VARIATIONS AVEC LES SEDIMENTS DE CHASSIEU

B.3.6.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Lors de ce test avec des sédiments bruts prélevés dans le bassin de rétention de Chassieu, seul le turbidimètre Krohne (en utilisant les intensités) permet d'avoir des incertitudes types absolues stables et proches du RMSE. Les autres capteurs offrent, à minima, des incertitudes types de l'ordre de 3 à 7 fois la valeur du RMSE. Pour les DCO brutes et dissoutes, aucun capteur n'offre une plage complète d'incertitudes types absolues acceptables.

B.3.6.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

Pour les MES (Tableau III-22), les résultats sont assez différents de ceux issus des phases antérieures. Le turbidimètre Endress-Hauser est peu cohérent avec les autres capteurs (entre 0 et 73.5 %). La sonde UV 254+ est, cette fois-ci, assez cohérente avec le turbidimètre Krohne (50 %). Le turbidimètre Krohne est une fois de plus cohérent avec le spectromètre UV/Visible et avec l'association des deux turbidimètres.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TEH}	-	-	28.0	27.3	11.5	NaN	73.5	0.0
I_{TK}	-	-	-	100.0	50.3	NaN	**96.4**	87.4
GP_{TK}	-	-	-	-	49.6	NaN	96.0	87.5
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	20.5	54.3
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	NaN
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-22 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (avec les particules de Chassieu)

Pour les DCO brutes et filtrées, la mauvaise concordance entre les concentrations estimées par les deux turbidimètres est toujours présente (29 %). La sonde EFS n'est toujours que rarement cohérente avec les autres sondes.

B.3.6.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Lors de ces essais, aucune analyse en laboratoire n'a été réalisée.

B.3.7. ETUDE SUR LA GLOBALITE DES TESTS

B.3.7.A. ETUDE DES INCERTITUDES

Les résultats présentés correspondent aux plus faibles des minima, aux plus élevés des maxima et aux moyennes des moyennes cités dans les tableaux de l'Annexe N°7.

Pour les MES (Tableau III-23 et Figure III-21), seules les estimations réalisées à partir des intensités délivrées par le turbidimètre Krohne ont des incertitudes types absolues stables : pas plus de 30.6 mg/L. Les intensités des deux turbidimètres utilisées simultanément (I_{TT}) permettent aussi à l'incertitude type maximale d'être inférieure à 50 mg/L. Les autres estimations souffrent d'incertitudes types maximales de l'ordre de trois à huit fois le RMSE : s::pectrolyser, sonde UV 254+ et turbidimètre Endress-Hauser. Les estimations des concentrations en MES effectuées à partir des turbidités Krohne (GP_{TK} et GP_{TT}) ont elles aussi des incertitudes types maximales assez différentes du RMSE.

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.8	21.8	21.1	41.9	**19.3**	20.9	37.1
	Moy.	59.7	69.9	22.1	23.0	43.6	**19.7**	27.2	38.3
	Max	267.6	272.1	**30.6**	113.4	191.2	45.7	165.6	140.4
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	2.8	4.4	4.7	2.0	3.2	**2.8**
	Moy.	37.4	39.5	14.0	**13.8**	26.3	36.1	40.1	29.6
	Max	262.8	**230.2**	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	587.3

Tableau III-23 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (pour la globalité des tests)

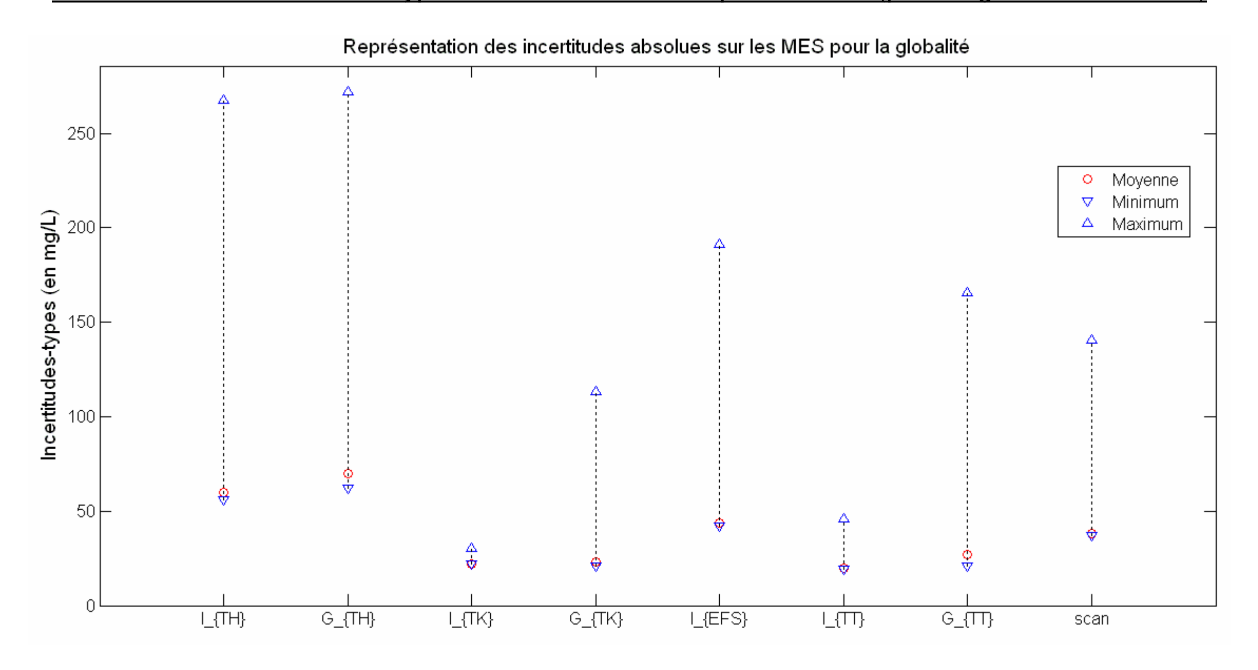


Figure III-21 : Représentation des incertitudes types absolues sur les MES

Pour les DCO brutes (Tableau III-24 et Figure III-22), aucun capteur ou groupe de capteur n'offre d' incertitudes types absolues stables : les maxima sont tous supérieurs à 200 mg/L.

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	99	155	62	63	153	95	80	761
	Moy.	123	172	**65**	70	288	151	89	> 10^3
	Max	> 10^3	602	**216**	318	360	> 10^3	299	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	23	93	**1**	206	338	> 10^3	85	57
	Moy.	799	117	> 10^3	954	695	> 10^3	91	67
	Max	> 10^3	222	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	229	948
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	14	7	7	9	2	5	5	21
	Moy.	26	39	16	17	**6**	850	241	312
	Max	> 10^3	280	> 10^3	256	**7**	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	4	8	**0**	53	57	14	4	6
	Moy.	115	26	327	> 10^3	> 10^3	14	189	21
	Max	135	159	534	> 10^3	> 10^3	14	> 10^3	107

Tableau III-24 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (pour la globalité des tests)

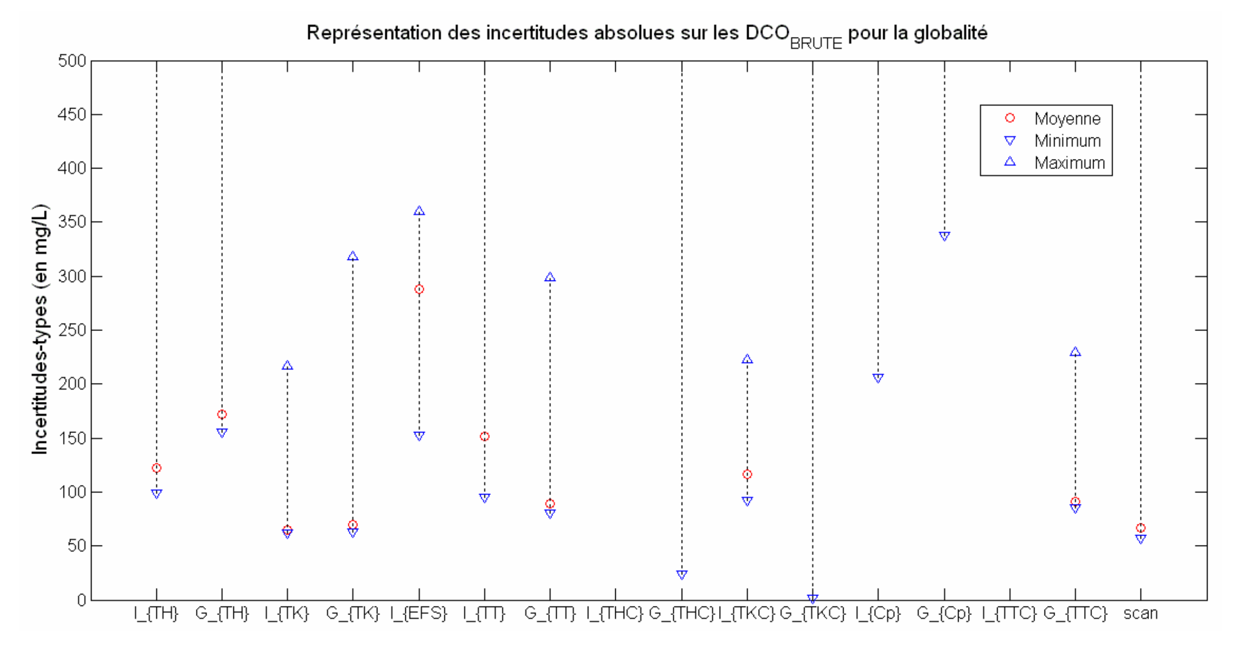


Figure III-22 : Représentation des incertitudes types absolues sur les DCOb

Les conclusions sont les mêmes pour les DCO dissoutes (Tableau III-25 et Figure III-23). A l'exception de l'estimation des DCO dissoutes par le modèle PLS (8,3) qui implique des incertitudes types très élevées.

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70	75	50	**1**	> 10^3	130	183	**1**
	Moy.	90	87	**54**	64	> 10^3	325	680	989
	Max	880	379	**191**	696	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	21	NaN	2	70	133	NaN	125	28
	Moy.	267	NaN	844	208	299	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	447	NaN	> 10^3	571	782	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32	16	18	**0**	NaN	19	164	**0**
	Moy.	57	58	**41**	42	NaN	302	177	> 10^3
	Max	265	275	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	386	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	5	NaN	**0**	44	65	NaN	44	> 10^3
	Moy.	79	NaN	466	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	**86**	NaN	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau III-25 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (pour la globalité des tests)

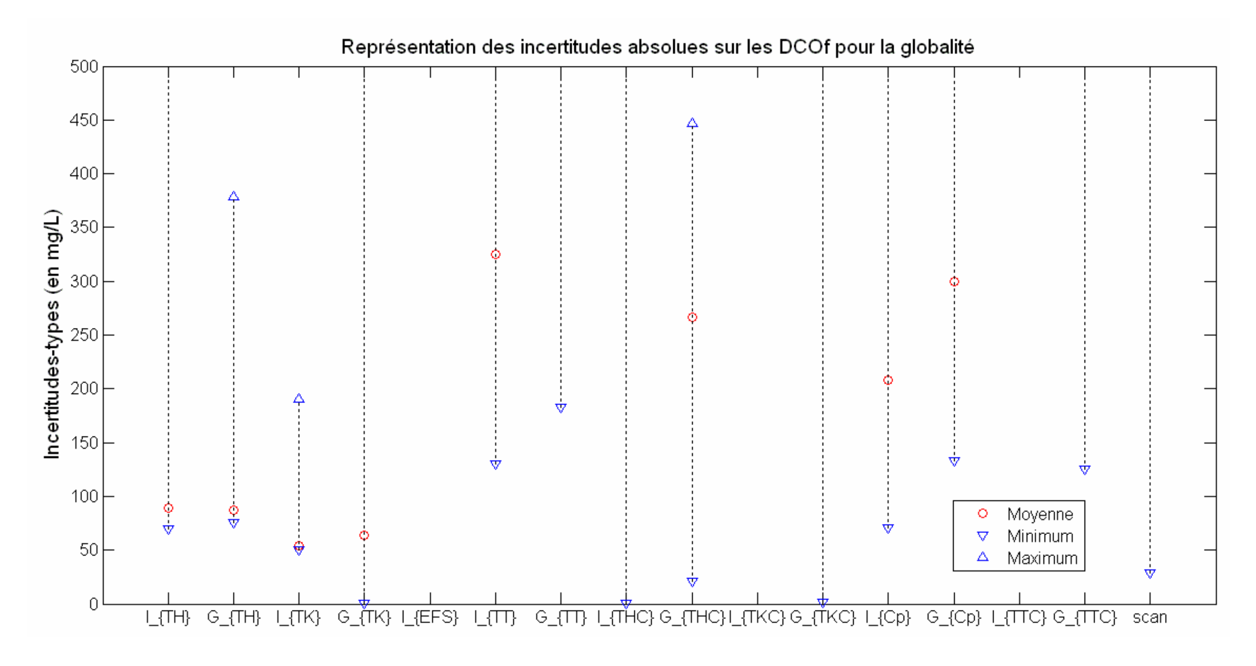


Figure III-23 : Représentation des incertitudes types absolues sur les DCOf

B.3.7.B. ETUDE DE LA REDONDANCE ENTRE LES CAPTEURS

Les Tableaux III-26, 27 et 28 résument les taux de redondance entre les capteurs pour, respectivement, les estimations en MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

Sur l'ensemble des tests, les deux turbidimètres sont cohérents dans environ 75 % des cas (Tableau III-26). Le turbidimètre Endress-Hauser est concordant avec les autres capteurs (excepté la sonde EFS), entre 72 et 76 % des estimations. Le s::pectrolyser, le turbidimètre Krohne et l'association des deux turbidimètres mono-longueur d'onde fournissent des estimations concordantes (aux incertitudes près) avec les concentrations en MES dans plus de 85 % des cas. Le turbidimètre bi-longueur d'onde n'est concordant avec les autres que dans 15 à 35 % des cas.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	74.8	74.2	31.0	72.9	75.4	72.9
GP_{TEH}	-	-	75.9	74.6	35.2	76.2	76.8	72.2
I_{TK}	-	-	-	100.0	18.2	95.6	98.1	89.2
GP_{TK}	-	-	-	-	18.9	96.0	**99.1**	88.8
I_{EFS}	-	-	-	-	-	15.0	16.7	16.2
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	99.0	85.7
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	87.4
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-26 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (pour la globalité des tests)

Pour les DCO brutes (Tableau III-27), le turbidimètre Endress-Hauser fournit des estimations concordantes dans 74 à 82 % des cas à celles du Krohne ou à l'association des deux. La sonde UV 254+ et le triplet (Endress-Hauser, Krohne, Yokogawa – avec les intensités) ne sont pratiquement jamais cohérents avec les autres capteurs. Le spectromètre UV/visible fournit des estimations cohérentes à celles des turbidimètres entre 59 et 87 % des cas. Les autres capteurs permettent des estimations redondantes.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	96	81	82	0	76	74	**100**	99	75	**100**	**100**	**100**	NaN	72	59
GP_{TEH}	-	-	78	78	0	80	79	**100**	99	79	96	96	93	NaN	78	64
I_{TK}	-	-	-	100	0	98	86	**100**	99	95	**100**	**100**	96	0	84	62
GP_{TK}	-	-	-	-	0	99	88	**100**	99	97	**100**	**100**	96	0	87	65
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	4	2	0	33	0	0	0	0	0
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	99	**100**	99	98	**100**	98	94	NaN	99	87
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	99	95	**100**	98	94	NaN	100	82
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	**-**	**100**	99	NaN	**100**	NaN	99	99
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	99	94	0	97	76
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	0	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	0	98	98
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	93	98
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	0
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-27 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (pour la globalité des tests)

Pour les DCO dissoutes (Tableau III-28), les estimations fournies par les capteurs sont cohérentes entre elles. Le turbidimètre Endress-Hauser est l'appareil avec le plus faible taux de redondance.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	93	91	NaN	100	100	83	99	NaN	100	98	99	NaN	100	100
GP_{TEH}	-	-	86	86	NaN	100	99	79	99	NaN	98	95	96	NaN	100	100
I_{TK}	-	-	-	98	NaN	100	100	81	99	NaN	100	97	100	NaN	100	100
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	100	100	79	99	NaN	100	99	100	NaN	100	100
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	99	100	NaN	100	100	100	NaN	100	100
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	100	100	NaN	100	100	100	NaN	100	100
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	100	94	94	NaN	100	100
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	100	NaN	100	NaN	100	100
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	NaN	100	100
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	100	100
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	100	100
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III-28 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (pour la globalité des tests)

Les taux de redondance entre les capteurs sont généralement très bons. Ce constat positif est à pondérer par les incertitudes parfois importantes sur les concentrations estimées en continu. Un des résultats intéressant est la baisse des taux de redondance pour le turbidimètre Endress-Hauser lors des essais de concentration (70 %), de granulométrie (40 à 50 %) et de densité (70 à 100 %). Ces résultats confirment que les turbidimètres en néphélométrie sont sensibles à ces conditions (Conner et De Visser[o], 1992 et Sutherland *et al.*[j], 2000 : la boue modifie la couleur des effluents – noircis – et les billes de verre sont blanches et légèrement opaques). Pour les autres essais (variation de couleur et utilisation des sédiments de Chassieu), les estimations fournies par les deux turbidimètres sont concordantes.

B.3.7.C. COMPARAISON AVEC LES ANALYSES EFFECTUEES EN LABORATOIRE

Les Tableaux III-29, 30 et 31 résument les taux de redondance entre les estimations réalisées par les capteurs et les analyses en laboratoire pour, respectivement, les estimations en MES, DCO brutes et DCO dissoutes.

Pour les MES (Tableau III-29), le turbidimètre Endress-Hauser est le plus performant des capteurs. Le turbidimètre Krohne et le s::pectrolyser complètent le podium. L'utilisation des deux turbidimètres, bien qu'offrant de meilleures performances de prédiction, ne permet pas d'estimer, de manière plus robuste, des concentrations en MES : le taux de satisfaction est inférieur à 15 %.

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	**23.1**	**23.1**	18.2	18.9	4.9	14.7	12.6	16.8

Tableau III-29 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (pour la globalité des tests)

Pour les concentrations en DCO brutes (Tableau III-30) et dissoutes (Tableau III-31), les estimations ne sont pratiquement jamais concordantes avec les analyses effectuées par la micro-méthode. Les taux élevés aux tests des écarts sont expliqués par les incertitudes types parfois importantes sur les estimations.

[o] Cité dans (Gray *et al.*, 2006)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	2.1	2.1	0.0	0.7	0.0	2.8	0.0	22.4
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.7	0.0	**70.6**	44.8	18.2	0.0	0.0	2.8

Tableau III-30 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (pour la globalité des tests)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	3.5	2.8	0.7	2.1	0.0	5.6	0.7	1.4
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	69.9	38.5	16.1	0.0	48.3	**79.0**

Tableau III-31 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (pour la globalité des tests)

Concernant les taux de redondance avec analyses effectuées en laboratoire, les résultats sont peu satisfaisants. Si pour les MES les taux sont compris entre 5 et 40 %, ils sont le plus souvent nuls pour les DCO brutes et dissoutes (sauf pour certains capteurs ou groupes très incertains). Le turbidimètre Krohne (en transmission) a été perturbé par les variations de couleur, contrairement à l'Endress-Hauser : les taux de réussite au test des écarts, par rapport aux analyses effectuées sur les échantillons, sont respectivement de 7 et de 40 % pour ces deux sondes.

Etant données les bonnes performances (Tableaux III-3 à 11) des modèles de régression entre les signaux et les concentrations caractéristiques (pour les eaux de temps sec, de temps de pluie et la globalité) et les taux de redondances satisfaisants entre les capteurs, deux hypothèses pourraient expliquer ces résultats :

- le changement de la matrice des eaux usées dans banc situé dans un local éclairé et tournant en boucle avec une chute d'eau (oxygénation et nitrification). L'activité bactérienne et les apports en oxygène seraient peut-être responsables d'une modification aux cours des essais des DCO et, dans une moindre mesure, des MES au sein du banc.

- la deuxième hypothèse, moins probable, pourrait venir des conditions d'utilisation (spécialement pour les variations de couleurs). En effet, les tests ont été conduits dans des conditions volontairement limites par rapport aux conditions courantes en réseau d'assainissement mais cela n'explique pas les mauvais taux de redondance lors des tests sur les variations de températures (test uniquement avec des eaux brutes, non dopées).

B.4. CONCLUSIONS

Les campagnes d'échantillonnages et les essais réalisés sur le pilote ont confirmé plusieurs résultats de la bibliographie.

Concernant la détection d'outliers dans les données multivariées (turbidité, pH, conductivité et concentrations caractéristiques de la charge polluante), le fait de conserver les intensités permet de conserver plus d'échantillons pour le calage avec la méthode proposée et les seuils d'incertitudes maximales retenues (5 % pour les données des capteurs). Les seuils de coupures à la seconde étape pourraient être élargis pour les données corrigées (turbidité, pH et conductivité) afin de tenir compte des incertitudes supplémentaires dues à la correction d'étalonnage et de conserver plus d'échantillons pour les calages des modèles de régressions (de 5 à 10 % d'incertitudes types relatives).

Concernant le prétraitement des données spectrales, peu voire pas de travaux traitent de ce sujet. La méthode mise en place (adaptée du concept de la profondeur de données) pour la recherche des

spectres aberrants ou du spectre le plus représentatif semble bien fonctionner pour les échantillons prélevés lors des différentes campagnes. L'utilisation de la méthode de détection d'outliers dans un jeu d'échantillons proposée pour les données issues des turbidimètres, pH-mètre et conductimètre donne des résultats satisfaisants pour les données spectrales. Mais cette méthode est moins performante que celle basée sur la distance euclidienne entre les coefficients de régression du modèle. En effet la seconde, spécifique à chaque indicateur, a permis de conserver plus d'échantillons tout en offrant des modèles de régression plus performants (RMSEP plus faibles). Cette méthode serait à adapter pour les données issues des autres capteurs.

Les relations entre les informations délivrées par les sondes et enregistrées par les chaînes de mesures sont globalement satisfaisantes. Généralement, il y a peu de différence entre les modèles déterminés à partir des intensités et ceux déterminés avec les grandeurs physiques. Les turbidimètres (mono ou bi-longueur(s) d'onde(s)) sont souvent les appareils les plus performants pour l'estimation des indicateurs de polluants particulaires (MES et DCO brutes). La spectrométrie UV/visible est la technologie la plus performante pour l'évaluation des concentrations en DCO dissoutes. La prédiction des concentrations, respectivement en MES ou en DCO brutes, est améliorée par l'utilisation simultanée de plusieurs capteurs, respectivement deux turbidimètres (Endress-Hauser et Krohne) ou de turbidimètre(s) et d'un conductimètre. Il ressort des différents modèles qu'aucun capteur n'est le plus précis pour l'ensemble des indicateurs, ce qui implique, pour les personnes désirant installer des stations métrologiques, l'acquisition de plusieurs sondes pour obtenir les prédictions les plus précises.

Cependant, les modèles les plus précis ne sont pas forcément les plus adaptés pour une utilisation en continu : ils sont parfois à l'origine de fortes incertitudes, spécialement pour les concentrations les plus élevées. Ce constat implique que la méthode de sélection des modèles proposée n'est pas la plus pertinente. Une analyse multicritère serait à mettre en place pour tenir compte des précisions des modèles, des incertitude-types absolues et/ou relatives, de la bijectivité des fonctions de régressions, etc.

Les estimations fournies par les capteurs, à l'exception de la sonde UV-probe 254+, sont le plus souvent redondantes entre elles mais souvent peu comparables, aux incertitudes près, aux valeurs mesurées par les méthodes normalisées sur les échantillons prélevés manuellement (spécialement pour les DCO brutes et dissoutes). Ce dernier résultat est surprenant et implique à minima une profonde remise en question de la conception du banc (variation de la qualité des eaux usées), sur les conditions de tests (parfois sévères) ou plus généralement sur la robustesse des méthodes d'estimation des flux polluants par la mesure en continu.

Ces critiques sévères sont cependant à pondérer par l'évolution de l'eau au cours des essais conjuguée à des changements de matrice significatifs et atypiques et non forcément pris en compte dans les fonctions de conversion en MES ou DCO.

La création de modèles de conversion pour chacune des familles de matrices (couleur, terre de diatomée, etc.) ou de modèles avec l'ensemble des points (campagnes d'échantillonnage et prélèvements effectués sur le banc) pourrait palier à ce problème. Mais la première solution (un modèle de régression pour chacune des familles de matrices) engendrerait de nouveaux problèmes pour une utilisation en continu : passage d'un modèle à l'autre en fonction des conditions et discontinuités dans les pollutogrammes. La seconde solution nécessiterait l'acquisition d'un grand nombre d'échantillons recouvrants l'ensemble des matrices plausibles et impliquerait des RMSE plus élevés.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

A. MESURAGE DES DEBITS

Bien que les technologies pour le mesurage des débits dans les écoulements à surface libre soient bien connues et utilisées depuis plusieurs décennies, elles ne sont pas exemptes d'erreurs. Certaines sont dues aux technologies utilisées : pour les faibles hauteurs d'eau (sondes intrusives, notamment en temps sec à Chassieu), pour les forts débits (lorsque les sondes Doppler ne peuvent mesurer dans toute la section). D'autres sont dues aux conditions parfois complexes des écoulements : champs de vitesses non symétriques, régimes non uniformes, etc. Une dernière source de biais est la mauvaise installation des sondes (cas du collecteur du Grand Lyon).

Si la modélisation hydraulique tridimensionnelle ou le choix de technologies moins courantes (radar) peuvent pallier en partie ces biais, les méthodes de vérification des débitmètres par traçage, par injection continue ou ponctuelle, permettent de vérifier le bon fonctionnement d'un capteur sur un site donné.

Une méthodologie a été mise au point pour la réalisation de ces traçages. Elle se décompose en sept étapes entièrement codées sous Matlab : *i)* double étalonnage du fluorimètre, étude des dispositifs d'injection et préparation des solutions à injecter, *ii)* calcul de la masse à injecter et minimisation de l'incertitude, *iii)* injection et acquisition des données toutes les secondes, *iv)*, correction d'étalonnage, *v)* prétraitement automatique du signal et validation manuelle, *vi)* calcul du débit et de son incertitude et *vii)* vérification du bon fonctionnement du débitmètre.

La méthode a été comparée à d'autres méthodes connues et éprouvées : la mesure par débitmètre électromagnétique en charge au LMFA et le traçage au sel à Chassieu. Pour chacun de ces tests, les débits moyens fournis par les traçages à la Rhodamine WT étaient concordants, aux incertitudes près, avec ceux mesurés ou évalués par les méthodes de référence.

Plusieurs applications ont été réalisées sur des réseaux unitaires afin de répondre à des problématiques identifiées par des gestionnaires. Seules deux d'entre elles ont été présentées dans ce mémoire : elles ont apporté des résultats concluants quant à la vérification de débitmètres en place (collecteur du Grand Lyon) ou au calage de courbes de tarage (sur les sites du Syndicat Intercommunal d'Assainissement Grand Projet).

Devant ces résultats que l'on peut juger encourageants, l'utilisation des méthodes de vérification des débitmètres par traçages (aux sels ou à la Rhodamine WT) serait à généraliser pour contrôler les points de mesures existants et ceux en construction. Les traceurs utilisés ont chacun leurs avantages. Le sel est facile à mettre en place, peu couteux et bien adapté aux faibles débits. La Rhodamine est bien adaptée aux forts débits (faibles quantités à injecter) et sur les sites où la conductivité est variable.

Compte tenu des enjeux, notamment scientifiques (calculs de flux, de concentrations moyennes évènementielles, calage de modèles hydrologique ou hydraulique), liés à cette mesure de débit, nous aurions souhaité réaliser une série de traçages sur les sites de Chassieu (2 et 3) afin de vérifier les mesures de débits, probablement biaisées par les sondes et les conditions d'écoulement.

A l'entrée du bassin de rétention (Chassieu 2), les sources d'erreurs plausibles sont facilement identifiables et dépendantes du débit et du niveau de remplissage du bassin. Le Tableau IV-1 présente une analyse qualitative succincte de quelques conditions hydrauliques pouvant être à l'origine d'erreurs dans les données de débitmétrie entre Q_M, le débit mesuré par les sondes en place (en m^3/s) et Q_R, le débit réel (en m^3/s).

A titre d'exemple, le cas des débits moyens est détaillé. Pour cette gamme de débit l'écoulement est globalement ralenti entre les sondes et le rétrécissement (du fait du rétrécissement) : la vitesse moyenne diminue et la hauteur d'eau augmente en direction de l'aval selon une courbe de remous de type S1 (convexe) selon les notations issues de Lencastre (1999). La hauteur d'eau h_{AMONT} mesurée par le capteur de hauteur (Figure III-24) est inférieure à la hauteur h_{AVAL} de la section où la sonde Doppler est placée. De même, la vitesse à l'amont v_{AMONT} est supérieure à v_{AVAL} mesurée par la sonde. Ainsi le débit mesuré Q_M à l'aide de h_{AMONT} et v_{AVAL} est inférieur ou égal au débit réel Q_R qui pourrait être mesuré par h_{AMONT} et v_{AMONT} ou h_{AVAL} et v_{AVAL}. Des raisonnements similaires ont été appliqués pour l'ensemble des cas des Tableaux IV-1 et IV-2. Une illustration qualitative de chacun des cas est présentée en Annexe N°8.

Valeurs de débits	Singularité(s) principale(s) en cause	Limite de la gamme d'influence	Type(s) de courbe(s) de remous présente(s)	Conséquence sur la mesure de débit
Débits faibles	° Sondes Doppler et piézométrique ° Rétrécissement	Non étudiée	Ressaut et S1	$Q_M \leq Q_R$
Débits moyens	° Rétrécissement	Non étudiée	Ressaut et S1	$Q_M \leq Q_R$
Débits forts	° Aucune			$Q_M \approx Q_R$
Tous les débits	° Niveau d'eau dans le bassin	Hauteur d'eau dans le bassin / Hauteurs normale et critique de l'écoulement	Ressaut et S1	$Q_M \leq Q_R$

Tableau IV-1 : Analyse succincte de quelques perturbations hydrauliques plausibles à Chassieu 2

A la sortie du bassin (Chassieu 3), bien que les hauteurs et les vitesses soient mesurées par le même appareil, sa conception implique qu'elles ne sont pas rigoureusement mesurées dans la même section : les cellules pour la mesure de la vitesse, situées à l'amont de la sonde, mesurent vers l'amont et la mesure de la hauteur est faite à l'aval de la sonde et selon la verticale.

Le Tableau IV-2 résume quelques conditions hydrauliques plausibles sur ce point de mesure.

Valeurs de débits	Singularité(s) principale(s) en cause	Limite de la gamme d'influence	Type(s) de courbe(s) de remous présente(s)	Conséquence sur la mesure de débit
Débits faibles	Sonde	Non étudiée	M1	$Q_M \geq Q_R$
Débits moyens à fort	Chute	Non étudiée	M2	$Q_M \leq Q_R$
Tous les débits	Niveau d'eau dans le bassin d'infiltration	Hauteur d'eau dans le bassin / Hauteurs normale et critique de l'écoulement	M1 ou M2 suivant les cas	$Q_M \geq Q_R$ $Q_M \leq Q_R$

Tableau IV-2 : Analyse succincte de quelques perturbations hydrauliques plausibles à Chassieu 3

Les essais n'ont malheureusement pas pu être réalisés avant la rédaction de ce rapport. Si les hypothèses présentées dans les tableaux IV-1 et IV-2 sont vérifiées lors de prochains traçages à l'amont et à l'aval du bassin de retenue-décantation, les résultats et les conclusions de nombreuses études menées ou en cours pourraient être remis en cause (par exemple : Lepot, 2007). Si c'était le cas, certains résultats antérieurs devraient être révisés.

Un dernier aspect pourrait être développé : la mise en place d'un dispositif de traçage en dérivation en plaçant les capteurs dans les bungalows de mesure, voire d'un dispositif automatique et autonome pour la réalisation de traçages notamment par temps de pluie. Pour le traçage en dérivation, quelques prototypes ont été construits durant ces travaux mais n'ont pas encore donné de résultats concluants avec la Rhodamine WT, contrairement au sel.

B. MESURAGE DES CONCENTRATIONS EN MES ET DCO

Concernant le mesurage en continu des concentrations, plusieurs aspects ont été abordés :

- la conception et la construction d'un site métrologique capable de faire de l'acquisition à court pas de temps,
- l'utilisation et le développement de méthodes de détection d'outliers, la construction de modèles de régression entre les signaux délivrés par les capteurs et les concentrations,
- la comparaison des performances de ces modèles pour différents jeux d'échantillons : 94 pour le temps sec, 44 pour le temps de pluie et 165 pour la globalité,
- la réalisation de tests de robustesse pour évaluer la fiabilité des méthodes proposées,
- la comparaison de différents capteurs ou groupes de capteurs lors de ces essais.

Le pilote, dont la conception a duré deux heures et la construction environ dix-huit mois, a été éprouvé. Une fois construit, les tests se sont toujours bien déroulés, aucune panne ni aucun bug n'ont été à signaler. Ce prototype, entièrement géré par Matlab, servira très certainement de base pour le renouvellement des sites de mesures de l'OTHU. Quelques adaptations et améliorations sont prévues pour le fiabiliser et le rendre plus robuste afin de l'utiliser en réseau.

Pour la détection d'outliers, plusieurs méthodes ont été utilisées ou développées :

- celle proposée par Torres (2008), étendue à plus de variables explicatives (turbidités, pH, conductivité ou spectre UV/visible),
- un prétraitement des données spectrales, développé avec Aubin (2011) et inspiré de la théorie de la profondeur de données, pour l'identification de(s) spectre(s) outlier(s) et du spectre le plus représentatif,
- une méthode développée en collaboration avec Aubin (2011) basée sur la distance euclidienne entre les coefficients des modèles, uniquement pour les données spectrales.

La première méthode a été appliquée sur deux types de données : les intensités et les grandeurs physiques. La détection d'outliers sur les intensités permet de conserver plus d'échantillons tout en permettant le calcul de modèles aux précisions comparables. La dernière méthode, spécifique à chaque indicateur de la charge polluante, s'est montrée plus performante : plus d'échantillons conservés et des modèles plus précis. Ces deux méthodes de détection d'outliers dans une série d'échantillons présentent deux approches très différentes qui peuvent expliquer ce constat : celle proposée par Torres (2008) identifie les échantillons anormaux au sein d'une population en faisant l'hypothèse que toutes les caractéristiques sont distribuées selon une loi log-normale alors que la seconde identifie les échantillons qui biaisent les coefficients des modèles de régression.

Quelques études complémentaires seraient intéressantes à mettre en œuvre :

- la comparaison des différentes méthodes pour les données issues des turbidimètres, pH-mètre et conductimètre,
- une étude de sensibilité aux différents seuils fixés pour l'ensemble des méthodes proposées,
- l'application de ces méthodes et la réalisation de ces études sur d'autres jeux d'échantillons provenant d'autres sites.

Pour le calage des modèles de régression, de nombreux points parfois innovants ont été développés et utilisés :

- la méthode de Williamson, déjà testée et publiée (Bertrand-Krajewski, 2008), a été étendue (à ce jour et à notre connaissance) pour la première fois à plusieurs variables,
- pour limiter les effets dus aux jeux d'étalonnage et de vérification, une méthode de tirages aléatoires de sous-jeux a été mise au point, spécifiquement pour cette étude, afin de choisir le jeu le plus représentatif des tirages testés.

Ces méthodes ont permis la prédiction des concentrations à partir de plusieurs variables aux incertitudes connues.

Les types de modèles testés (polynôme de degré maximal égal à 3, PLS et les fonctions T1, T2, T3 et T4) ont été choisis arbitrairement et sont assez limités. Des méthodologies basées sur les algorithmes génétiques pour le choix des variables et des fonctions explicatives pourraient être mises en place afin de trouver des modèles potentiellement plus performants pour la prédiction des concentrations.

Pour les régressions spectrales, une étude comparative des méthodes PLS, des réseaux de neurones et des méthodes kernel est en cours dans le cadre du projet ECOS Nord.

La méthode proposée pour la sélection des meilleurs modèles, selon le seul critère de la précision des prédictions, n'est finalement pas assez pertinente. Une stratégie multicritère de sélection des meilleurs modèles, tenant compte des erreurs de prédiction, des gammes d'incertitudes, de la bijectivité des modèles voire d'autres critères devrait être mise au point et testée.

Pour chacun des indicateurs, les classements des capteurs les plus performants sont variables. Aucun appareil testé ne semble être meilleur que les autres pour les campagnes d'échantillonnages réalisées. La plupart des résultats sont conformes à la bibliographie.

Deux résultats sont cependant à mettre en relief :

- les modèles de régression spectrale ne sont pas forcément plus performants qu'une adaptation locale de l'étalonnage global fourni par s::can, spécialement pour les ensembles comprenant beaucoup d'échantillons (pour le temps sec et la globalité). Ces résultats parfois contraires à certaines études antérieures seraient à confirmer.
- la prédiction des DCO brutes et dissoutes par des modèles comprenant le produit Turbidité x Conductivité est significativement améliorée par rapport à des modèles n'utilisant que la turbidité. L'utilisation de la conductivité peut cependant être problématique lors de conditions hivernales (utilisation de sel de déverglaçage sur les chaussées).

Les études comparatives de différents capteurs et les tests de robustesse ne sont peu voire pas présents dans la littérature. Ces essais, sous conditions jugées plausibles mais atypiques, ont permis de mettre en évidence différents points :

- les incertitudes types absolues sont parfois voire souvent élevées pour l'ensemble des capteurs et des indicateurs. Aucun système de mesure n'a présenté d'incertitudes stables durant la totalité des essais,
- les capteurs ou groupes de capteurs, à l'exception du turbidimètre bi-longueur d'onde et plus rarement du turbidimètre utilisant la néphélométrie, ont fournis des estimations redondantes et concordantes,
- les estimations en MES ne sont pas souvent compatibles avec les analyses effectuées en laboratoire,
- les estimations en DCO brutes ou dissoutes ne sont pratiquement jamais équivalentes aux analyses réalisées par la micro-méthode.

Les deux derniers points peuvent faire l'objet d'hypothèses :

- la composition des eaux usées n'était pas stable dans le banc (les eaux étaient renouvelées tous les trois jours). Cette hypothèse pourrait être étayée par le fait que les concentrations en DCO estimées ne sont pratiquement jamais concordantes avec les analyses en laboratoire : les matières organiques et minérales, dissoutes et particulaires, responsables de la DCO ont très vite évolué au sein du banc,
- les conditions de test étaient trop sévères.

Afin d'infirmer ou de confirmer ces hypothèses, une étude de longue durée, sur un site réel (avec un renouvellement continu des eaux usées) et comprenant de nombreux prélèvements pourrait être envisagée.

BIBLIOGRAPHIE

Abda F., Azbaid A., Ensminger D., Fischer S., François P., et Schmitt P. (2009). Ultrasonic device for real-time sewage velocity and suspended particles concentration measurements. *Water Science and Technology*, **60(1)** : 117 – 125.

Abdi H. (2003). Partial least squares (PLS) regression. In: *Encyclopedia of social sciences research methods*. M. Lweis-Beck, A. Bryman, T. Futing (eds). Thousand Oaks, CA (USA) : Sage, 792-795.

Abdi H. (2010). http://utdallas.edu/~herve/. (Consulté le 16/01/2012).

Altunkaynak B., et Ekni M. (2002). Detection of influential observation vectors for multivariate linear regression. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, **31** : 139 – 151.

Andral M.C., Roger S., Montrejaud-Vignoles M. et Herremans L. (1999). Particle size distribution and hydrodynamic characteristics of solid matter carried by runoff from motorways. *Water Environment Research*, **71(4)** : 398 – 407.

Anta J., Pena E., Suarez J., et Cagiao J. (2006). A BMP selection process based on the granulometry of runoff solids in a separate urban catchment. *Water SA*, **32(3)** : 419 – 428.

Asplund R.L., Fergusson J.F., et Mar B.W. (1982). Total suspended solids in highway runoff in Washington State. *Journal of the Environmental Engineering*, 108 : 391 – 404.

Aubin J.-B. (2011). Communication personnelle.

Ball J.E., et Abustan I. (1995). An investigation of particle size distribution during storm events from an urban catchment. *The Second International symposium of Urban Stormwater Management*. Melbourne (Australia). 11-13 juillet : 531-535.

Bachoc A. (1992). *Le transfert des solides dans les réseaux d'assainissement*. Thèse de doctorat. Toulouse, INPT, 281 p.

Baudu M., Laroye M.Y., Gaudriot P.H., et Mazet M. (1995). Contribution de la mesure de la turbidité au contrôle du fonctionnement des stations d'épuration biologiques. *Environnemental Technology*, **16**, 355 – 366.

Bent G.C., Gray J.R., Smith K.P., et Glysson G.D. (2001). *A synopsis of Technical Issues for monitoring sediment in highway and urban runoff*. Washington, D.C (USA) : USGS, 62 p.

Bertrand D. (2005). *Etalonnage multidimensionnel : application aux données spectrales*. Les techniques de l'Ingénieur, article p264, mars 2005, 21 p. + annexes.

Bertrand-Krajewski J.-L. (1993). Pollution des rejets urbains de temps de pluie. Synthèse générale. *Rapport CIRSEE Lyonnaise de Eaux-Dumez*, 137 p.

Bertrand-Krajewski J.-L., Laplace D., Joannis C. et Chebbo G. (2000). *Mesures en hydrologie urbaine et assainissement*. Paris (France) : Technique et Documentation, juin 2000, 794 p. ISBN 2-7430-0380-4.

Bertrand-Krajewski J.-L. et Bardin J.-P. (2001). Estimation des incertitudes de mesure sur les débits et les charges polluantes en réseau d'assainissement : application au cas d'un bassin de retenue-décantation en réseau séparatif eau pluviale. *La Houille Blanche*, **6-7** : 99 -108.

Bertrand-Krajewski J.-L. (2006). Cours d'hydrologie urbaine. Partie 7. Les polluants des rejets urbains par temps de pluie. 54 p. Disponible sur http://jlbkpro.free.fr/teachingmaterial/oshu3-07-polluants-des-rutp.pdf, (consulté le 2/01/2012).

Bertrand-Krajewski J.-L., Barraud S., Gibert J., Malard F., Winiarski T., Delolme C. (2007). *Chapter 23 - The OTHU case study: integrated monitoring of stormwater in Lyon, France*. In "*Data requirements for Integrated Urban Water management*", T. Fletcher and A. Deletic (editors). London (UK): Taylor and Francis, Urban Water series - UNESCO IHP, 303-314. ISBN 9780415453455.

Bertrand-Krajewski J.-L. (2008). *Programme rw123etalo: 1st, 2nd and 3rd order polynomial Williamson regression with uncertainties in both variables for sensor calibration*. Villeurbanne (France) : LGCIE, INSA Lyon, 11 p.

Bonkadari H. and Akbar Zinatizadeh A. A. (2011). Influence of position and type of Doppler flow meters on flow-rate measurement in sewers using computational fluid dynamic. *Flow measurement and instrumentation*, **22(3)**: 225-234.

Bouzanne M. (1985). *Mesure en continu des matières en suspension à l'aide d'un photomètre à fibre optique*. Melun (France) : LREP Laboratoire Régional de l'Est Parisien, rapport d'étude, février 1985, 72 p. + annexes.

Butler D., Thedchanamoorthy S., et Payne J.A. (1992). Aspects of surface sediment characteristics on an urban catchment in London. *Water Science and Technology*, **25** : 13 – 19.

Butler D., et Karunaratne S. H. P.G. (1995). The suspended solids trap efficiency of the roadside gully pot. *Water Resources*, **29(2)** : 719 – 729.

Butler D., May R.W.O., et Ackers J.C. (1996a). Sediments in transport in sewers Part1 – Background. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Water Maritime and Energy*, **118(2)** : 103-112.

Butler D., May R.W.O., et Ackers J.C. (1996b). Sediments in transport in sewers Part2 – Design. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Water Maritime and Energy*, **118(2)** : 113-120.

Campbell C.G., Laycak D.T., Hoppes W., Tran N.T., et Shi F.G. (2005). High concentration suspended sediment measurements using a continuous fiber optic in-stream transmissometer. *Journal of Hydrology*, **311** : 244 – 253.

Chebbo G., Musquère P., Milisic V., et Bachoc A. (1990). Characterisation of solids transferred into sewer trunks during wet weather. *Water Science and Technology*, **22** : 231 – 238.

Chocat B. (1997). *Encyclopédie de l'hydrologie urbaine et de l'assainissement*. Paris (France) : Technique et Documentation, 1136 p.

Chocat B., Bertrand-Krajewski J.-L. et Barraud S. (2007). *Eaux pluviales urbaines et rejets urbains par temps de pluie*. Paris (France) : Les techniques de l'ingénieur, article W 8600, août 2007, 17 p. + annexes.

Conner C.S., et De Visser A.M. (1992). A laboratory investigation of particle size effects on optical backscatterance sensors, *Mar. Geol.*, **108** : 151 – 159.

Corsi S.R., Graczyk D.J., Owens D.W., et Bannerman R.T. (1997). *Unit-area loads of suspended solids and total phosphorus from small watersheds in Wisconsin*. USGS Fact Sheet FS-195-97, 4 p.

de Bénédittis J. et Bertrand-Krajewski J.-L. (2005). - Mesurage de l'exfiltration en réseaux d'assainissement par traçage artificiel au NaCl. *La Houille Blanche*, **5** : 26-34.

Defendi V., Kovacevic V., Arena F., et Zaggia L. (2010). Estimating sediment transport from acoustic measurements in the Venice Laggon inlets. *Continental Shelf Research*, **30** : 883-893.

Dembélé A. (2010). *MES, DCO et polluants prioritaires des rejets urbains de temps de pluie : mesure et modélisation des flux évènementiels*. Thèse de doctorat, Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2010, 265 p.

Dinehart R.L., et Burau J.R. (2005). Repeated surveys by acoustic Doppler current profiler for flow and sediment dynamics in a tidal river. *Journal of Hydrology*, **314** : 1 – 21.

Discroll E.D., Strecker E.W. et Shelley P.E. (1991). Sediment characteristics of highway stormwater runoff. *Proceedings of the Fifth Interagency Sedimentation Conference*. Las Vegas (Nevada), 18-21 mars, **2** : 11-33 - 11-40.

Dos Santos Climaco Pinto R.-J. (2009). *Développement de nouvelles méthodes chimiométriques d'analyse. Application à la caractérisation spectroscopique de la qualité des aliments*. Thèse de doctorat. Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), 216 p.

Doyen L. (1992). *Etude de la relation entre MES et absorbance sur le collecteur EP Albert Camus (Neuilly sur Marne) et sur le collecteur unitaire d'Enghien à Leclerc (Epinay-sur-Seine)*. Rosny-sous-Bois (France) : Direction de l'Eau et de l'Assainissement de la Seine-Saint-Denis, rapport, septembre 1992, 51 p.

Dudley R.W., Olson S.A., et Handley M. (1997). A preliminary study of runoff of selected contaminants from rural Maine highways. *USGS, Water-Resources Investigations*, Report 97-4041, 18 p.

Dürrenmatt D.J., et Gujer W. (2011). Identification of industrial wastewater by clustering wastewater treatment plant influent ultraviolet visible spectra. *Water Science and Technology*, **63(6)** : 1153 – 1159.

EFS. (2010). *Sonde de Mesure UV-probe 254 + - Manuel d'utilisation*, Montagny, France, 56 p.

Ellis J.B., Revitt D.M., Harrop D.O., et Beckwith P.R. (1987). The contribution of highway surfaces to urban stormwater sediments and metal loadings. *Science of the Total Environment*, **57** : 339 – 349.

Ellis J.B. (1989). *Urban Discharges and Receiving Water Quality*. Pergamon Press, Oxford, UK, 198 p.

Ellis B., et Bertrand-Krajewski J.-L. (2010). *Assessing infiltration and exfiltration on the Performance of Urban Sewer Systems (APUSS)*, IWA, London, UK, 180 p.

Emerson C.H., Wadzuk B.M., et Traver R.G. (2010). Hydraulic evolution and total suspended solids capture of an infiltration trench. *Hydrological Processes*, **24** : 1008 – 1014.

Filzmoser P., Garrett R.G., Reimann C. (2005). Multivariate outlier detection in exploration geochemistry. *Computers and Geosciences*, 31: 579-587.

Förster J., et Herrman R. (1996). *Eintrag und Transport von organischen Umweltchemikalien über verschiedene Dächer in das Kanalsystem. Forschungsbericht Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Stoffaustrag aus Kanalisationen, Hydrologie bebauter Gebiete*. Seite 24-42, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland.

GRAIE (2008a). *Fiche méthodologique n° 2 : Comparaison de deux valeurs*. Villeurbanne (France) : GRAIE, groupe de travail « Autosurveillance des réseaux d'assainissement », 2 p. Disponible sur http://www.graie.org/graie/graiedoc/reseaux/autosurv/F2_Comparaison_de_deux_valeurs_revu_JLBK_v2.pdf (consulté le 21/04/2011).

GRAIE (2008b). *Fiche méthodologique n° 3 : Calcul de l'incertitude du débit dans un collecteur non circulaire*. Villeurbanne (France) : GRAIE, groupe de travail « Autosurveillance des réseaux d'assainissement », 8 p. disponible sur http://www.graie.org/graie/graiedoc/reseaux/autosurv/F3_incertitude_revu_JLBK_v3.pdf (consulté le 21/04/2011).

GRAIE (2011). *Fiche n° 7 : Vérification du débit et de la vitesse par la méthode de traçage*. Villeurbanne (France) : GRAIE, 6 p. Disponible sur http://www.graie.org/graie/graiedoc/reseaux/autosurv/F7_tracage.pdf (consulté le 16/04/2012).

Grange D., et Pescheux F. (1986). *Utilisation de la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible pour le contrôle simple en continu du fonctionnement des stations d'épuration*. Trappes (France) : LROP Laboratoire Régional de l'Ouest Parisien, compte-rendu de synthèse N° FAER A.51.03.5.

Grange D. (1994). La mesure en continu des eaux de ruissellement en système unitaire : un outil pour le choix d'une stratégie de lutte. *La Houille Blanche*, **1/2** : 39 - 41.

Gray J.R., et Gartner J.W. (2006). Overview of selected surrogate technologies for continuous suspended-sediment monitoring. *In : Procedings of the Eighth Federal Interagency Sedimentation Conference*, 2- 6 April, 2006, Reno, Nevada, USA : 337 -344.

Gray J.R., et Gartner J.W. (2009). Technological advances in suspended-sediment surrogate monitoring. *Water Resources Research*, **45**, W00D29, 20 p.

Gromaire-Mertz M.-C. (1998). *La pollution des eaux pluviales urbaines en réseaux d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 1998, 506 p + annexes.

Gromaire-Mertz M.C., Garnaud S., Gonzalez A. et Chebbo G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology*, **39(2)** : 1 – 8.

Gromaire M.C., Kafi-Benyahia M., Gasperi J., Sadd M., Moilleron R. et Chebbo G. (2008). Settling velocity of particulate pollutants from combined sewer wet weather discharges. *Water Science and Technology*, **58(12)** : 2453 – 2465.

Gruber G., Winkler S., et Pressl A. (2005). Continuous monitoring in sewer networks an approach for quantification of pollution loads from CSOs into surface water bodies. *Water Science and Technology*, **52(12)** : 215 – 223.

Guillot P., Richer C., Audinet M., Tourasse P., Colombani J., Thony J.-L. (1985). *Mesures en hydrologie de surface*. Paris (France) : Les Techniques de l'Ingénieur, article R2330, R5, 1-23.

Gutierrez O., Sutherland-Stacey L., et Yuan Z. (2010). Simulaneous online measurement of sulfide and nitrate in sewers for nitrate dosage optimisation. *Water Science and Technology*, **61(3)** : 651 – 658.

Gy P. (1998). *Hétérogénéité, échantillonnage, homogénéisation – Ensemble cohérent de théories*. Paris (France) : Masson, 607 p. ISBN 2-225-81313-2.

Hochedlinger M., Kainz H., et Rauch W. (2006). Assessment of CSO loads – based on UV/VIS-spectroscopy by means of different regression methods. *Water Science and Technology*, **54(6-7)** : 239 – 246.

Hoppe H., Messmann S., Giga A., et Grüning H. (2009). Options and limits of quantitative and qualitative online-monitoring of industrial discharges into municipal sewage systems. *Water Science and Technology*, **60(4)** : 859 – 867.

Hoppe H., Messmann S., Giga A., et Gruening H. (2011). A real-time control strategy for separation of highly polluted storm water based of UV-Vis online measurements – from theory to operation. *Water Science and Technology*, **63(10)** : 2287 – 2293.

Hsu Y.-S., et Cai J.-F. (2010). Densimetric monitoring technique for suspended-sediment concentrations. *Journal of Hydraulic Engeering*, **136** : 67 – 73.

ISO 15705 (2002). *Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) – Small-scale sealed-tube method*, Geneva (Switzerland): ISO, p. 18.

ISO (2008). *ISO/IEC Guide 98-3/Suppl.1:2008(E) Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) Supplement 1: Propagation of distributions using a Monte Carlo method*. Geneva (Switzerland): ISO, December 2008, 98 p.

Jacopin P., Bertrand-Krajewski J.-L., et Desbordes M. (1999). Characterisation and settling of solids in an open, grassed, stormwater sewer network detention basin. *Water Science and Technology*, **39(2)** : 135 – 144.

JCGM 104 (2009). *Uncertainty of measurement – Part 1 : Introduction to expression of uncertainty in measurement*. Geneva, Switzerland : ISO/IEC Guide 98-1.

JO (1994). Arrêté du 22 décembre 1994 relatif à la surveillance des ouvrages de collecte et de traitement des eaux usées mentionnées aux articles L.372-1-1 et L.372.-3 du code des communes. *Journal Officiel de la République Française*, 10 février 1995.

JO (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal Officiel de la République Française*, 22 décembre 2000, 73 p.

JO (2007). Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1.2 kg/j de DBO_5. *Journal Officiel de la République Française*, 14 juillet 2007.

Joannis C., et Bertrand-Krajewski J.-L. (2009). Incertitudes sur un mesurande défini comme une valeur intégrée d'un signal continu discrétisé en fonction du temps – Application aux mesures hydrologiques enregsitrées *in situ*. *La Houille Blanche*, **(3)** : 82 – 91.

Jozja N. (2008). Importance de la composante analytique dans la fiabilité de l'interprétation d'un traçage. *Actes du colloque « Hydrogéologie et karst au travers des travaux de Michel Lepiller »*. Orléans, France, 16-17 mai 2008, 207-218.

Kafi-Benyahia M. (2006). *Variabilité spatiale des caractéristiques et des origines des polluants de temps de pluie dans le réseau d'assainissement unitaire parisien*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 502 p.

Kohavi R. (1995). *A Study of Cross-Validation and Bootstrap for Accuracy Estimation and Model Selection*. IJCAI'95 Proceedings of the 14th International Joint Conference on Artificial Intelligence - Volume 2, San Francisco, USA, 1137-1143.

Lacour C., Joannis C., et Chebbo G. (2009a). Assessment of annual pollutant loads in combined sewers from continuous turbidity measurements: Sensitivity to calibration data. *Water Research*, **43** : 2179 – 2190.

Lacour C., Joannis C., Gromaire M.-C., et Chebbo G. (2009b). Potential of turbidity monitoring for real time control of pollutant discharge in sewers during rainfall events. *Water Science and Technology*, **59(8)** : 1471 – 1478.

Langergraber G., Fleischmann N., et Hofstädter F. (2003). A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Science and Technology*, **47(2)** : 63 - 71.

Langergraber G., Fleischmann N., Hofstädter F., et Weingartner A. (2004a). Monitoring of a paper mill waster water treatment plant using UV/VIS spectroscopy. *Water Science and Technology*, **49(1)** : 9 – 14.

Langergraber G., Gupta J.K., Pressl A., Hofstaedter F., Lettl W., Weingartner A. et Fleischmann N. (2004b). On-line monitoring for control a pilot-scale sequencing batch reactor using a submersible UV/VIS spectrometer. *Water Science and Technology*, **50(10)** : 73 – 80.

Legret M., et Pagotto C. (1999). Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from majoral rural highway. *Science of the Total Environment*, **235** : 143 – 150.

Lencastre A. (1999). *Hydraulique générale*. Paris (France) : Eyrolles, 633 p.

Lepot M. (2007). *Métrologie en hydrologie urbaine. Prévalidation automatique des données mesurées en continu – Utilisation de la turbidité pour évaluer les flux de MES et DCO*. Rapport de Master, Strasbourg : Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg, 2007, 93 p.

LHRSP et Laurensot. (1998). *Caractérisation de la charge métallique des eaux de temps de pluie. Phase 2 : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps pluie – impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement*. Rapport final d'étude. Centre International de l'Eau de Nancy, Communauté urbaine du grand Nancy, Agence de l'Eau Rhin Meuse, ville de Nancy, GEMCEA, 56 p. + annexes.

Li X., Lei T., Wang W., Xu Q., et Zhao J. (2005). Capacitance sensors for measuring suspended sediment concentration. *Catena*, **60** : 227-237

Lin H., Yong G., et Sansalone J. (2009). Granulometry of Non-colloidal Particulate Matter Transported by Urban Runoff. *Water Air Soil Pollution*, **198** : 269 – 284.

Lopez-Pintado S. et Romo J. (2006). Depth-based classification for fnctionnal data. *DIMACS Series in Discrete Mathematics and Theorical Computer Science*, **72** : 103 -120.

Marchandise P., Legendre J.P., et Lafont R. (1978). Méthode de mesure en continu de la pollution des eaux usées – Asservissement des ajouts de réactifs à la charge de pollution sur stations d'épuration physico-chimique. *La Technique de l'Eau et de l'Assainissement,* **383** : 11 -18.

Maréchal A., Aumond M., et Ruban G. (2001). Mise en œuvre de la turbidité pour évaluer la pollution des eaux résiduaires. *La Houille Blanche,* **5** : 81 -86.

Maribas A., Lourenço da Silva C., Laurent N., Loison B., Battaglia P. et Pons M.-N. (2008). Monitoring of rain events with a submersible UV/VIS spectrophotometer. *Water Science and Technology*, **57(10)** : 1587 – 1593.

Melis T.S., et Topping D.J. (2003). Testing laser-based sensors for continuous *in situ* monitoring of suspended sediment in the Colorado river, Arizona. *IAHS Publ.,* **283** : 21 – 27.

Mels A.R., Spanjers H., et Klapwijk A. (2004). Turbidity-based monitoring of particle concentrations ans flocculant requirement in waste-water pre-treatment. *Water Science and Technology*, **50(11)** : 173 – 178.

Métadier M., et Bertrand-Krajewski J.-L. (2011a). From mess to mass : a methodology for calculating storm event pollutant loads with their uncertainties, from continuous raw data time series. *Water Science and Technology*, **63(3)** : 369 – 376.

Métadier M., et Bertrand-Krajewski J.-L. (2011b). Assessing dry weather flow contribution in TSS and COD storm events loads in combined sewer systems. *Water Science and Technology*, **63(12)** : 2983 – 2991.

Metcalf et Eddy. (1991). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*.McGraw-Hill Inc, Singapore, 1 134 p.

Metso Automation. (2010). *Kajaani TS Manuel d'installation, d'utilisation et d'entretien*, Kajaani, Finland, 58 p.

Moser R. (1996). Efficiency of sediment basins – analysis of the sediment basins construction as part of the Straight Creek Erosion control project. *Colorado Department of Transportation*, Report N° CDOT-DTDT-SDHYD-R-96-2, 67 p.

Mustard M.H., Ellis S.R., et Gibbs J.W. (1987). Runoff characteristics and washoff loads from rainfall-simulation experiments on a street surface and a native pasture in the Denver metropolitan area. Colorado. *USGS, Professional Paper 1441*, 30 p.

NF EN 872. (2005). *Qualité de l'eau – Dosage des matières en suspension – Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre*. Paris (France) : AFNOR, Juin 2005, 14 p.

NF ENV 13005. (1999). *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*. Paris (France) : AFNOR, 113 p.

NF ISO 9555-1 (1994). *Mesure de débit des liquides dans les canaux découverts - Méthodes de dilution en régime permanent utilisant des traceurs - Partie 1 : généralités*. Paris (France) : AFNOR, décembre 1994, 53 p.

NF T90-101. (2001). *Qualité de l'eau – Détermination de la demande chimique en oxygène*. Paris (France) : AFNOR, Février 2001, 7 p.

Novotny N., et Olem H. (1994). *Water Quality: Prevention, Identification and Management of Diffuse Pollution*.Van Nostrand Reinhold, New York (USA), 1 054 p.

Orand A. et Colon M. (1993). La fluorimétrie appliquée à la mesure de débit en milieu torrentiel. *Revue des Sciences de l'Eau,* **6(2)**: 195-208.

Paitry A. (1987). Mesure en continu des matières en suspension à l'aide d'un photomètre à fibre optique. *La Houille Blanche*, **3** : 215 – 220.

Payn R.A., Gooseff M.N., Benson D.A., Cirpka O.A., Zarnetske J.P., Bowden W.B., McMamara J.P., Bradford J.H. (2008). Comparison of instantaneous and constant-rate stream tracer experiments through non-parametric analysis of residence time distributions. *Water Resources Research*, 44: 10 p.

Petit G., et Cleyrergue M. (1976). La technique de l'eau N°353 mai 1976, Typologie des effluents issus des résidences unifamiliales. Etude CERSOAF, Paris, France, 16 p.

Piro P., Carbone M., Gorafalo G., et Sansalone J. (2010). Size Distribution of Wet Weather and Dry Weather Particulate Matter Entrained in Combined Flows from a Urbanizing Sewershed. *Water Air Soil Pollution*, **206** : 83 – 94.

Poutiainen H., Laitinen S, Juntunen P., et Heinonen-Tanski H. (2009). On-line microwave total solids sensoring in sewage characterization. *Water Science and Technology*, **59(7)** : 1291 – 1297.

Poutiainen H., Niska H., Heinonen-Tanski H., et Kolehmainen M. (2010). Use of sewer-on line total solids data in wastewater treatment plant modelling. *Water Science and Technology*, **62(4)** : 743 – 750.

Reed B.C. (1989). Linear least-squares fits with errors in both coordinates. *American J. of Physics*, **57(7)**: 642-646.

Reed B.C. (1992). Linear least-squares fitting with errors in both coordinates. II: Comments on parameter variances. *American J. of Physics*, **60(1)**: 59-62.

Rieckermann J., Neumann M., Ort C., Huisman J. L. et Gujer W. (2005). - Dispersion coefficients of sewers from tracer experiments. *Water Science et Technology*, **52(5)**: 123-133.

Rieger L., Langergraber G., Thomann M., Fleischmann N., et Siegrist H. (2004). Spectral in-situ analysis of NO_2, NO_3, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. *Water Science and Technology*, **50(11)** : 141 – 152.

Rieger L., Langergraber G., et Siegrist H. (2006). Uncertainties of spectral in situ measurements in waste water using different calibration approaches. *Water Science and Technology*, **53(12)** : 187 – 197.

Ristenpart E., Ashley R.M. et Uhl M. (1995). Organic near-bed fluid and particulate transport in combined sewers. *Water Science and Technology*, **31(7)** : 61-68.

Rousseeuw P.J., van Driessen K. (1999). A fast algorithm for the minimum covariance determinant estimator. *Technometrics*, 41: 212-223.

Ruban G., Marchandise P., et Scrivener O. (1993). Pollution measurement accuracy using real time sensors and wastewater sample analysis. *Water Science and Technology*, **28(11-12)** : 67 – 78.

Ruban G., Ruperd Y., Laveau B., et Lucas E. (2001). Self-monitoring of water quality in sewer systems using absorbance of ultraviolet and visible light. *Water Science and Technology*, **44(2)** : 269 – 276.

Sakai A., Sumiyama M., et Tanaka K. (1996). Analysis of Non-Point source pollutant runoff processes. *Water Environment Federation, Proceedings Urban Wet Weather Pollution,* Quebec, Canada. P 11/63 – 11/74.

Sansalone J.J., et Buchberger S.G. (1996). Characterization of metals and solids in urban highway winter snow and spring rainfall-runoff. Washington D.C., USA, *Transportation Research Board*, Transportation Research Record 1523 : 147 – 159.

Sansalone J.J., Buchberger S.G., Koran J.M., et Smithson J.A. (1996). Relationship between particle size distribution and specific surface area of urban roadway stormwater solids. Washington D.C., USA, *Transportation Research Board,* Transportation Research Record 1601 : 95 – 108.

Sansalone J.J., Koran J.M., Smithson J.A. et Buchberger S.G. (1998). Physical Characteristics of urban roadway solids transported during rain events. *Journal of Environmental Enginering*, 427 – 440.

Simmons S.M., Parsons D.R., Best J.L., Orfeo O., Lane S.N., Kostaschuk R., Hardy R.J., West G.W., Malzone C., Marcus J., et Pocwiardowski P. (2010). Monitoring Suspended Sediment Dynamics Using MBES. *Journal of Hydraulic Engineering*, **136** : 45 – 49.

Smith D.L., et Lord B.M. (1990). Highway water quality control – summary of 15 years of research. Washington D.C., USA, *Transportation Research Board,* Transportation Research Record 1279 : 69 – 74.

Sutherland T.F., Lane P.M., Amos C.L., et Downing J. (2000). The calibration of optical backscatter sensors for suspended sediment of varying darkness levels, *Mar. Geol.,* **162** : 1607 – 1615.

Threllfall J.L., Hyde J., et Crabtree R.W. (1991). Sewer quality archive data analysis. *Foundation for Water Research*, Rep. No. FR0203. London, UK, Foundattion of Water Research, 31 p.

Topping D.J., Wright S.A., Melis T.S., et Rubin D.M. (2005). *High-resolution monitoring of suspended-sediment concentration and grain size in the Colorado river using laser-diffraction instruments and a three-frequency acoustic system*. Washington, D.C (USA) : USGS, 8 p.

Torres A. (2008). – *Décantation des eaux pluviales dans un ouvrage réel de grande taille : éléments de réflexion pour le suivi et la modélisation.* Thèse de doctorat. Lyon : Université Lyon 1, INSA Lyon, 2008, 348 p.

Torres A. (2011). Communication personnelle.

Torres A., et Bertrand-Krajewski J.-L. (2008). Partial Least Squares local calibration of a UV-visible spectrometer used for *in situ* measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. *Water Science and Technology*, **57(4)** : 581 - 588.

Turner Designs. (2002). *Scufa: User's Manual*, 43 p. disponible sur http://www.turnerdesigns.com/t2/ docscufa_manual.pdf (consulté le 05/10/2010).

USEPA (1983). Results of Nationwide Urban Runoff Program. Washington D.C. (USA). *USEPA*, Volume 1.

Verboren S., Hubert M. (2005). LIBRA: a Matlab library for robust analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 75: 127-136.

Vermette S.J., Irvine K.N., et Drake J. (1987). Elemental and size distribution characteristics of urban sediments. Hamilton (Canada). *Environmental Technology Letters,* **8** : 619 – 634.

Volte E. (2011). Communication personnelle.

Waschbusch R.J. (1999). Evaluation of the effectiveness of an urban stormawater treatment unit in Madison, Wisconsin, 1996-97. *USGS Water Resources Investigations*, Report 99-4195, 49 p.

Williamson J.H. (1968). Least-squares fitting of a straight line. *Canadian J. of Physics*, **46**: 1845-1847.

Wilson Jr. J.F., Cobb E.D. et Kilpatrick F.A. (1986). Chapter A12: Fluorometric procedures for dye tracing. *Techniques of Water Resources Investigations Reports – Book 3: Application of hydraulics (revised 1986)*. Washington, D.C (USA) : USGS, 43 p. disponible sur http://pubs.usgs.gov/twria12/ pdf/TWRI_3-A12/pdf (consulté le 03/10/2010).

Wren D.G., Barkdoll B.D., Kuhnle R.A., et Derrow R.W. (2000). Field techniques for suspended-sediment measurement. *Journal of Hydraulic Engineering* : 97 – 104.

Wu J.S., Allan C.J., Saunders W.L., Evett J.B. (1998). Characterization of pollutant loading estimation for highway runoff. *Journal of Environmental Engineering*, 584 – 592.

Xanthopoulos C., et Hahn H.H. (1993). Anthropogenic pollutants wash-off from street surfaces. *Proceeding of ICUSD'93, 6th International Conference on Urban Storm Drainage,* sept 12-17 1993, Niagara Falls, Canada, p : 417-422.

York D. (1966). Least-squares fiiting of a straight line. *Canadian Journal of Physics*, **44** : 1079 – 1086.

ANNEXES

Annexe 1 : Liste des principaux codes Matlab utilisés

Cette annexe liste les principaux programmes développés et/ou utilisés pour ces travaux et suivant les cas, les programmes dont ils ont été tirés et modifiés. Certains de ces programmes ne sont pas souples (spécialement pour ceux dédiés à l'acquisition, au contrôle et à l'exploitation des données issues du banc hydraulique) et nécessiteront des modifications simples si la configuration du banc et de sa gestion évolue.

Les programmes sont séparés en deux parties : une pour la débitmétrie par traçages (second chapitre de ce rapport) et une pour les concentrations en polluants (troisième chapitre de ce rapport).

Pour la débitmétrie par traçages

Nom	Fonctionnalité	Auteur	Inspiré de …	Fonction(s) associée(s)	Fiche descriptive
rw123etalo.m	Etalonnage	JLBK	-	Voir .doc associé	Oui
Qsel.m	Pour la réalisation et l'exploitation des traçages aux sels	ML	-	Aucune	Non
Qrhodamine.m	Pour la réalisation et l'exploitation des traçages à la rhodamine WT	ML	-	Aucune	Non
Compare.m	Comparaison des débits obtenus par traçages aux sels ou/et à la rhodamine / débitmètre *in-situ*	ML	-	Aucune	Non

Pour les tests sur le banc

Nom	Fonctionnalité	Auteur	Inspiré de …	Fonction(s) associée(s)	Fiche descriptive
AC_CC.m	Acquisition, contrôle et envoie par mail des données du banc hydraulique	ML	-	Aucune	Non
arreturgence.m	Arrêt d'urgence	ML	-	Aucune	Non
rw123etalo.m	Etalonnage des sondes	JLBK	-	Voir .doc associé	Oui
CECC.m	Correction d'étalonnage	ML	-	Aucune	Non
Real_Finger.m	Outliers parmi les spectres d'un seul échantillon basé sur la profondeur de données	ML	-	Aucune	Non
Outliers.m	Outliers (MES, DCOb, DCOf, TEH, TK, Cond, pH) basée sur la distance Mahalanobis	ML	AT	Aucune	Non
Outliers_EFS.m	Outliers (MES, DCOb, DCOf, EFS_{254}, EFS_{560}) basée sur la distance Mahalanobis	ML	AT	Aucune	Non
Outliers_DM.m	Outliers (MES, DCOb, DCOf, Spectres) basée sur la distance Mahalanobis	ML	AT	Aucune	Non
Outliers_DE.m	Outliers (MES, DCOb, DCOf, Spectres) basée sur la distance euclidienne	ML	-	Aucune	Non
rw123.m	Méthode de Williamson, régression pour les degrés 1, 2 et 3	ML	JLBK	Voir .doc associé	Non
OPP_S_100.m	Test de 100 échantillons pour la PLS	ML	AT	ajout.m	Non
OPP_N.m	Régression PLS NIPALS, utilisation du r^2	ML	AT	PLS.m PLS2.m ajout.m	Non
OPPp_N.m	Régression PLS NIPALS, utilisation du r^2 et de p	ML	AT	PLS.m PLS2.m ajout.m	Non
OPP_S.m	Régression PLS SIMPLS, utilisation du r^2	ML	AT	ajout.m	Non
OPPp_S.m	Régression PLS SIMPLS, utilisation du r^2 et de p	ML	AT	Aucune	Non
rw_etendu.m	Méthode de Williamson étendue	ML	JLBK	SommeT.m SommefinalT.m	Non
Datafilter.m	Filtrage des données avec 4 filtres	ML	-	Aucune	Non
Trad_Conc_flux .m	Transformation des données en concentrations et débits massiques et comparaison avec les données labo	ML	-	Aucune	Non
Masses.m	Application des variogrammes pour le calcul des masses totales	ML	-	variogramme_OT HU.m	Non

Annexe 2 : Caractéristiques des campagnes d'échantillonnages

Dans cette annexe, les concentrations en MES, DCO brutes et DCO dissoutes recueillies lors des campagnes d'échantillonnages sont listées. Les incertitudes types sont aussi fournies.

Campagnes de temps sec

N°	Date	Heure	MES (mg/L)	u(MES) (mg/L)	DCOb (mg/L)	u(DCOb) (mg/L)	DCOf (mg/L)	u(DCOf) (mg/L)
1	15/01/2011	00:00	170.3	9.0	632.3	20.8	164.3	3.6
2	15/01/2011	01:00	173.3	9.4	387.0	6.7	170.3	3.2
3	15/01/2011	02:00	145.3	9.0	353.0	7.1	169.0	19.2
4	15/01/2011	03:00	121.3	7.1	319.7	3.5	161.3	5.5
5	15/01/2011	04:00	101.3	9.3	280.7	4.1	138.7	4.8
6	15/01/2011	05:00	75.3	7.9	218.3	2.6	61.5	4.1
7	15/01/2011	06:00	56.0	3.7	180.3	4.0	50.9	3.9
8	15/01/2011	07:00	55.7	3.5	168.0	1.9	43.0	6.6
9	15/01/2011	08:00	44.7	4.5	151.0	5.7	36.8	3.1
10	15/01/2011	09:00	71.3	6.1	201.7	5.0	45.9	6.4
11	15/01/2011	10:00	202.5	29.4	463.5	16.0	165.0	10.1
12	15/01/2011	11:00	389.0	70.4	653.0	2.7	235.7	7.8
13	15/01/2011	12:00	292.7	12.2	710.0	7.4	262.5	3.8
14	15/01/2011	13:00	302.0	18.7	717.5	35.1	269.5	3.8
15	15/01/2011	14:00	284.7	10.0	715.3	3.0	279.5	22.3
16	15/01/2011	15:00	245.0	20.9	655.0	13.0	282.7	5.3
17	15/01/2011	16:00	198.7	7.9	596.7	6.6	279.0	19.2
18	15/01/2011	17:00	191.0	3.7	560.0	19.2	233.7	19.1
19	15/01/2011	18:00	154.3	9.5	523.7	15.6	226.3	7.1
20	15/01/2011	19:00	179.0	5.7	543.5	4.0	232.5	22.3
21	15/01/2011	20:00	190.0	19.1	552.3	6.4	245.0	6.7
22	15/01/2011	21:00	165.7	8.1	553.0	25.7	277.0	41.0
23	15/01/2011	22:00	156.2	17.9	533.5	9.8	259.5	16.0
24	15/01/2011	23:00	201.4	6.1	538.7	4.8	210.7	7.8
25	18/01/2011	00:00	159.5	5.1	431.0	6.7	197.3	14.5
26	18/01/2011	01:00	135.2	5.4	405.3	3.1	186.3	4.2
27	18/01/2011	02:00	112.3	8.6	347.0	2.7	167.3	4.0
28	18/01/2011	03:00	102.5	11.1	298.7	7.3	139.3	8.9
29	18/01/2011	04:00	78.0	19.5	248.7	2.6	123.7	4.1
30	18/01/2011	05:00	76.7	8.7	214.7	2.6	108.3	4.5
31	18/01/2011	06:00	62.3	4.7	186.7	4.4	55.2	3.0
32	18/01/2011	07:00	145.2	11.0	324.3	5.8	117.7	3.5
33	18/01/2011	08:00	264.5	10.9	554.7	4.5	162.0	2.3
34	18/01/2011	09:00	281.3	10.3	603.7	8.7	192.0	5.7
35	18/01/2011	10:00	222.0	9.6	542.3	4.3	220.7	5.5
36	18/01/2011	11:00	249.3	7.9	589.0	6.6	218.7	5.3
37	18/01/2011	12:00	242.0	7.0	572.5	9.8	225.7	4.7
38	18/01/2011	13:00	210.5	5.4	551.0	6.9	229.3	6.4
39	18/01/2011	14:00	184.8	6.2	554.7	10.7	230.0	25.5
40	18/01/2011	15:00	177.6	5.7	508.0	2.8	219.3	6.4
41	18/01/2011	16:00	190.0	5.8	536.5	28.7	234.3	3.1
42	18/01/2011	17:00	183.3	9.4	507.7	6.4	216.7	8.3
43	18/01/2011	18:00	189.0	8.7	495.7	6.0	209.7	4.7
44	18/01/2011	19:00	218.6	6.1	538.0	5.3	205.0	3.7
45	18/01/2011	20:00	249.0	10.4	624.3	4.6	208.3	3.1

46	18/01/2011	21:00	282.0	25.4	671.7	8.6	220.7	3.6
47	18/01/2011	22:00	252.0	14.9	631.3	11.5	214.7	4.4
48	18/01/2011	23:00	159.7	3.5	386.7	2.2	154.7	3.4
49	23/01/2011	00:00	108.0	4.1	316.0	12.9	103.3	2.2
50	23/01/2011	01:00	96.0	4.1	285.3	1.8	87.8	4.0
51	23/01/2011	02:00	77.0	4.8	226.3	2.3	67.6	2.3
52	23/01/2011	03:00	43.0	7.7	139.0	4.7	43.0	3.1
53	23/01/2011	04:00	77.7	4.7	175.3	2.3	56.9	3.6
54	23/01/2011	05:00	30.3	3.5	110.3	4.8	41.1	2.5
55	23/01/2011	06:00	26.3	5.3	101.7	2.8	31.4	2.6
56	23/01/2011	07:00	27.7	6.6	91.6	2.6	30.6	3.2
57	23/01/2011	08:00	39.7	4.0	134.0	10.1	40.2	2.6
58	23/01/2011	09:00	118.7	9.9	273.3	6.4	110.0	4.3
59	23/01/2011	10:00	241.7	11.2	529.5	16.1	168.7	2.0
60	23/01/2011	11:00	277.6	9.8	644.3	3.5	207.7	4.4
61	23/01/2011	12:00	322.0	8.2	728.7	9.7	243.0	19.2
62	23/01/2011	13:00	281.3	8.0	689.5	4.4	241.0	3.7
63	23/01/2011	14:00	238.3	9.2	601.0	3.0	218.3	3.6
64	23/01/2011	15:00	194.7	8.7	542.5	22.4	236.0	6.4
65	23/01/2011	16:00	185.0	7.1	526.3	5.1	228.3	2.6
66	23/01/2011	17:00	171.3	13.2	499.7	4.0	215.0	7.1
67	23/01/2011	18:00	163.3	4.9	473.3	5.9	205.0	4.1
68	23/01/2011	19:00	190.4	5.8	514.7	3.6	200.0	2.2
69	23/01/2011	20:00	210.0	5.3	516.0	6.5	182.3	3.6
70	23/01/2011	21:00	224.0	8.2	554.7	5.1	190.3	4.0
71	23/01/2011	22:00	193.3	13.4	550.3	5.5	174.0	2.2
72	23/01/2011	23:00	838.3	21.0	1309.7	16.6	246.3	4.2
73	03/05/2011	00:00	272.8	6.6	556.3	5.5	172.3	10.7
74	03/05/2011	01:00	298.9	8.6	591.5	9.9	174.5	3.9
75	03/05/2011	02:00	225.0	16.0	498.0	6.0	164.3	3.6
76	03/05/2011	03:00	322.2	10.4	599.0	4.3	163.5	3.9
77	03/05/2011	04:00	247.2	6.3	497.0	12.9	151.5	4.0
78	03/05/2011	05:00	225.6	5.9	482.3	8.3	149.7	3.2
79	03/05/2011	06:00	205.8	5.8	431.0	8.3	141.0	3.2
80	03/05/2011	07:00	281.1	6.6	558.3	5.1	148.0	4.2
81	03/05/2011	08:00	308.3	6.2	606.0	7.2	144.3	3.7
82	03/05/2011	09:00	250.6	7.8	501.0	10.1	141.0	2.9
83	03/05/2011	10:00	221.7	8.0	449.0	4.8	118.7	3.7
84	03/05/2011	11:00	186.1	6.6	389.7	1.8	93.8	4.7
85	03/05/2011	12:00	165.4	4.7	334.0	2.0	78.0	2.8
86	03/05/2011	13:00	124.6	7.8	290.0	2.7	74.9	3.4
87	03/05/2011	14:00	191.7	5.4	322.7	4.3	58.9	2.3
88	03/05/2011	15:00	98.8	4.6	205.3	3.4	51.4	8.9
89	03/05/2011	16:00	53.8	4.6	137.7	5.4	43.9	3.0
90	03/05/2011	17:00	59.6	4.4	136.3	4.3	39.4	3.6
91	03/05/2011	18:00	107.5	4.6	208.0	3.1	48.6	3.6
92	03/05/2011	19:00	215.4	5.9	387.7	8.2	76.6	14.2
93	03/05/2011	20:00	309.6	5.4	546.0	2.3	108.7	2.5
94	03/05/2011	21:00	362.5	16.7	660.0	25.6	151.3	5.9
Minimum			**26.3**	**-**	**91.6**	**-**	**30.6**	**-**
Médiane			**188.3**	**-**	**504.3**	**-**	**168**	**-**
Moyenne			**194**	**-**	**401.6**	**-**	**159.8**	**-**
Maximum			**838.3**	**-**	**1 309.7**	**-**	**282.7**	**-**

Campagnes de temps de pluie

N°	Date	Heure	MES (mg/L)	u(MES) (mg/L)	DCOb (mg/L)	u(DCOb) (mg/L)	DCOf (mg/L)	u(DCOf) (mg/L)	TP /TS
1	25/10/2011	10:00:00	94.3	4.3	125.0	4.9	30.8	3.0	TP
2	25/10/2011	11:00:00	84.7	4.0	130.0	4.7	36.8	4.3	TP
3	25/10/2011	12:00:00	81.3	5.8	124.3	3.7	36.8	5.8	TP
4	25/10/2011	13:00:00	118.7	4.7	167.7	4.7	44.1	7.6	TP
5	25/10/2011	14:00:00	73.7	3.5	111.7	2.2	32.0	6.2	TP
6	25/10/2011	15:00:00	56.3	3.5	81.8	4.0	28.7	9.1	TP
7	25/10/2011	16:00:00	56.0	3.7	73.8	2.3	26.1	6.1	TP
8	25/10/2011	17:00:00	88.3	3.5	128.3	2.1	36.8	5.7	TP
9	25/10/2011	18:00:00	245.7	7.9	310.3	1.8	44.9	8.4	TP
10	25/10/2011	19:00:00	210.3	4.3	288.7	5.3	52.4	6.2	TP
11	25/10/2011	20:00:00	130.3	4.3	233.0	25.5	58.0	2.8	TP
12	25/10/2011	21:00:00	118.3	3.5	249.0	7.6	73.4	3.3	TP
13	25/10/2011	22:00:00	117.3	4.0	239.0	2.1	72.0	3.8	TS
14	25/10/2011	23:00:00	107.0	7.6	226.7	1.9	67.1	2.6	TS
15	26/10/2011	00:00:00	95.0	3.5	212.7	2.3	64.5	5.1	TS
16	26/10/2011	01:00:00	94.7	4.5	210.3	3.1	55.1	3.4	TS
17	26/10/2011	02:00:00	103.0	5.5	200.7	4.4	47.5	3.6	TS
18	26/10/2011	03:00:00	86.0	6.4	184.5	9.8	44.7	3.0	TS
19	26/10/2011	04:00:00	353.7	15.7	435.0	12.9	44.8	3.1	TS
20	26/10/2011	05:00:00	45.7	4.3	91.6	2.8	39.9	2.6	TS
21	26/10/2011	06:00:00	29.7	6.2	71.5	3.0	32.1	2.5	TS
22	26/10/2011	07:00:00	30.7	4.0	64.3	2.3	31.7	2.7	TS
23	26/10/2011	08:00:00	56.3	3.5	133.0	3.8	42.0	2.9	TS
24	26/10/2011	09:00:00	99.7	3.5	194.7	6.4	54.6	2.6	TS
25	07/12/2011	05:00:00	455.0	57.8	518.0	2.2	81.1	5.0	TS
26	07/12/2011	06:00:00	57.3	3.5	159.0	4.9	55.9	2.4	TS
27	07/12/2011	07:00:00	160.3	8.3	200.0	5.3	51.7	4.3	TS
28	07/12/2011	08:00:00	178.7	5.1	313.0	8.3	69.6	3.3	TP
29	07/12/2011	09:00:00	350.0	7.8	422.0	2.7	54.7	2.8	TP
30	07/12/2011	10:00:00	162.7	8.3	248.0	5.7	48.0	3.6	TP
31	07/12/2011	11:00:00	173.0	3.7	206.5	3.9	55.6	3.7	TP
32	07/12/2011	12:00:00	190.0	8.2	268.0	12.9	72.7	4.3	TP
33	07/12/2011	13:00:00	192.3	3.6	289.3	19.0	74.7	4.7	TP
34	07/12/2011	14:00:00	155.0	11.7	178.0	4.7	95.5	5.0	TP
35	07/12/2011	15:00:00	184.6	9.6	284.0	4.6	96.4	2.6	TP
36	07/12/2011	16:00:00	152.5	9.6	248.0	2.1	72.7	2.9	TP
37	07/12/2011	17:00:00	113.3	3.5	146.2	4.3	40.3	2.4	TP
38	07/12/2011	18:00:00	130.8	5.8	193.3	6.1	50.0	4.1	TP
39	07/12/2011	19:00:00	304.0	7.0	396.0	2.0	42.0	5.5	TP
40	07/12/2011	20:00:00	212.1	4.7	265.3	3.3	53.5	8.6	TP
41	07/12/2011	21:00:00	158.8	4.6	263.3	4.2	68.4	3.8	TS
42	07/12/2011	22:00:00	142.5	5.3	270.0	12.9	91.3	2.4	TS
43	07/12/2011	23:00:00	122.7	3.8	258.0	3.0	91.1	3.2	TS
44	08/12/2011	00:00:00	113.0	3.7	205.5	3.9	89.7	3.5	TS
45	08/12/2011	01:00:00	90.7	5.8	207.5	9.8	76.0	2.6	TS
46	08/12/2011	02:00:00	84.3	3.8	158.3	5.7	52.8	3.3	TP
47	08/12/2011	03:00:00	116.3	4.0	152.1	4.0	30.8	3.2	TP
48	08/12/2011	04:00:00	64.7	4.5	108.6	4.5	34.1	7.6	TS
49	24/01/2012	14:45:00	285.0	17.5	570.0	19.2	160.3	4.1	TP
50	24/01/2012	15:00:00	401.7	18.0	581.5	9.9	129.5	22.4	TP

51	24/01/2012	15:45:00	303.3	18.9	398.7	2.5	97.7	4.0	TP
52	24/01/2012	17:15:00	260.7	8.7	329.0	4.8	47.0	3.4	TP
53	24/01/2012	18:00:00	207.3	4.3	259.5	3.8	32.3	8.6	TP
54	24/01/2012	18:45:00	211.7	5.6	291.7	2.2	44.4	7.2	TP
55	24/01/2012	19:30:00	311.3	14.5	436.3	3.1	56.7	7.5	TP
56	24/01/2012	20:15:00	265.8	4.5	405.7	3.3	63.0	6.8	TP
57	24/01/2012	21:00:00	202.7	12.5	373.0	19.2	76.0	3.0	TP
58	24/01/2012	21:45:00	174.0	11.3	342.0	7.6	86.4	4.9	TP
59	24/01/2012	22:30:00	146.0	6.9	317.0	4.8	85.8	5.7	TP
60	24/01/2012	23:15:00	137.1	5.8	257.3	6.4	59.9	3.2	TP
61	25/01/2012	00:00:00	152.5	5.3	236.5	3.8	35.4	4.2	TP
62	25/01/2012	00:45:00	114.0	3.7	173.7	5.5	36.7	5.9	TP
63	25/01/2012	01:30:00	98.3	8.3	130.0	6.8	33.3	5.0	TP
64	25/01/2012	02:15:00	61.7	3.5	94.2	2.7	32.9	4.3	TP
65	25/01/2012	03:00:00	60.7	5.0	91.7	2.4	30.9	4.2	TP
66	25/01/2012	03:45:00	49.0	3.7	81.3	2.4	28.5	4.0	TS
67	25/01/2012	04:30:00	36.7	3.5	59.5	3.2	24.9	3.1	TS
68	25/01/2012	05:15:00	29.3	3.5	53.2	2.4	19.1	3.3	TS
69	25/01/2012	06:00:00	47.3	4.7	67.0	3.4	19.4	4.1	TS
70	25/01/2012	06:45:00	34.0	4.3	62.1	2.5	24.9	3.2	TS
71	25/01/2012	07:30:00	79.7	3.5	134.3	5.9	38.5	3.8	TS
Minimum			**56**	**-**	**73.8**	**-**	**26.1**	**-**	**Seul^{mt} Sut TP**
Médiane			**153.75**	**-**	**248.5**	**-**	**51.2**	**-**	
Moyenne			**169.3**	**-**	**251.8**	**-**	**57.2**	**-**	
Maximum			**401.7**	**-**	**581.5**	**-**	**160.3**	**-**	

Globalité

N°	Date	Heure	MES (mg/L)	u(MES) (mg/L)	DCOb (mg/L)	u(DCOb) (mg/L)	DCOf (mg/L)	u(DCOf) (mg/L)
1	15/01/2011	00:00	170.3	9.0	632.3	20.8	164.3	3.6
2	15/01/2011	01:00	173.3	9.4	387.0	6.7	170.3	3.2
3	15/01/2011	02:00	145.3	9.0	353.0	7.1	169.0	19.2
4	15/01/2011	03:00	121.3	7.1	319.7	3.5	161.3	5.5
5	15/01/2011	04:00	101.3	9.3	280.7	4.1	138.7	4.8
6	15/01/2011	05:00	75.3	7.9	218.3	2.6	61.5	4.1
7	15/01/2011	06:00	56.0	3.7	180.3	4.0	50.9	3.9
8	15/01/2011	07:00	55.7	3.5	168.0	1.9	43.0	6.6
9	15/01/2011	08:00	44.7	4.5	151.0	5.7	36.8	3.1
10	15/01/2011	09:00	71.3	6.1	201.7	5.0	45.9	6.4
11	15/01/2011	10:00	202.5	29.4	463.5	16.0	165.0	10.1
12	15/01/2011	11:00	389.0	70.4	653.0	2.7	235.7	7.8
13	15/01/2011	12:00	292.7	12.2	710.0	7.4	262.5	3.8
14	15/01/2011	13:00	302.0	18.7	717.5	35.1	269.5	3.8
15	15/01/2011	14:00	284.7	10.0	715.3	3.0	279.5	22.3
16	15/01/2011	15:00	245.0	20.9	655.0	13.0	282.7	5.3
17	15/01/2011	16:00	198.7	7.9	596.7	6.6	279.0	19.2
18	15/01/2011	17:00	191.0	3.7	560.0	19.2	233.7	19.1
19	15/01/2011	18:00	154.3	9.5	523.7	15.6	226.3	7.1
20	15/01/2011	19:00	179.0	5.7	543.5	4.0	232.5	22.3
21	15/01/2011	20:00	190.0	19.1	552.3	6.4	245.0	6.7
22	15/01/2011	21:00	165.7	8.1	553.0	25.7	277.0	41.0
23	15/01/2011	22:00	156.2	17.9	533.5	9.8	259.5	16.0
24	15/01/2011	23:00	201.4	6.1	538.7	4.8	210.7	7.8
25	18/01/2011	00:00	159.5	5.1	431.0	6.7	197.3	14.5
26	18/01/2011	01:00	135.2	5.4	405.3	3.1	186.3	4.2
27	18/01/2011	02:00	112.3	8.6	347.0	2.7	167.3	4.0
28	18/01/2011	03:00	102.5	11.1	298.7	7.3	139.3	8.9
29	18/01/2011	04:00	78.0	19.5	248.7	2.6	123.7	4.1
30	18/01/2011	05:00	76.7	8.7	214.7	2.6	108.3	4.5
31	18/01/2011	06:00	62.3	4.7	186.7	4.4	55.2	3.0
32	18/01/2011	07:00	145.2	11.0	324.3	5.8	117.7	3.5
33	18/01/2011	08:00	264.5	10.9	554.7	4.5	162.0	2.3
34	18/01/2011	09:00	281.3	10.3	603.7	8.7	192.0	5.7
35	18/01/2011	10:00	222.0	9.6	542.3	4.3	220.7	5.5
36	18/01/2011	11:00	249.3	7.9	589.0	6.6	218.7	5.3
37	18/01/2011	12:00	242.0	7.0	572.5	9.8	225.7	4.7
38	18/01/2011	13:00	210.5	5.4	551.0	6.9	229.3	6.4
39	18/01/2011	14:00	184.8	6.2	554.7	10.7	230.0	25.5
40	18/01/2011	15:00	177.6	5.7	508.0	2.8	219.3	6.4
41	18/01/2011	16:00	190.0	5.8	536.5	28.7	234.3	3.1
42	18/01/2011	17:00	183.3	9.4	507.7	6.4	216.7	8.3
43	18/01/2011	18:00	189.0	8.7	495.7	6.0	209.7	4.7
44	18/01/2011	19:00	218.6	6.1	538.0	5.3	205.0	3.7
45	18/01/2011	20:00	249.0	10.4	624.3	4.6	208.3	3.1
46	18/01/2011	21:00	282.0	25.4	671.7	8.6	220.7	3.6
47	18/01/2011	22:00	252.0	14.9	631.3	11.5	214.7	4.4
48	18/01/2011	23:00	159.7	3.5	386.7	2.2	154.7	3.4
49	23/01/2011	00:00	108.0	4.1	316.0	12.9	103.3	2.2
50	23/01/2011	01:00	96.0	4.1	285.3	1.8	87.8	4.0
51	23/01/2011	02:00	77.0	4.8	226.3	2.3	67.6	2.3

52	23/01/2011	03:00	43.0	7.7	139.0	4.7	43.0	3.1
53	23/01/2011	04:00	77.7	4.7	175.3	2.3	56.9	3.6
54	23/01/2011	05:00	30.3	3.5	110.3	4.8	41.1	2.5
55	23/01/2011	06:00	26.3	5.3	101.7	2.8	31.4	2.6
56	23/01/2011	07:00	27.7	6.6	91.6	2.6	30.6	3.2
57	23/01/2011	08:00	39.7	4.0	134.0	10.1	40.2	2.6
58	23/01/2011	09:00	118.7	9.9	273.3	6.4	110.0	4.3
59	23/01/2011	10:00	241.7	11.2	529.5	16.1	168.7	2.0
60	23/01/2011	11:00	277.6	9.8	644.3	3.5	207.7	4.4
61	23/01/2011	12:00	322.0	8.2	728.7	9.7	243.0	19.2
62	23/01/2011	13:00	281.3	8.0	689.5	4.4	241.0	3.7
63	23/01/2011	14:00	238.3	9.2	601.0	3.0	218.3	3.6
64	23/01/2011	15:00	194.7	8.7	542.5	22.4	236.0	6.4
65	23/01/2011	16:00	185.0	7.1	526.3	5.1	228.3	2.6
66	23/01/2011	17:00	171.3	13.2	499.7	4.0	215.0	7.1
67	23/01/2011	18:00	163.3	4.9	473.3	5.9	205.0	4.1
68	23/01/2011	19:00	190.4	5.8	514.7	3.6	200.0	2.2
69	23/01/2011	20:00	210.0	5.3	516.0	6.5	182.3	3.6
70	23/01/2011	21:00	224.0	8.2	554.7	5.1	190.3	4.0
71	23/01/2011	22:00	193.3	13.4	550.3	5.5	174.0	2.2
72	23/01/2011	23:00	838.3	21.0	1309.7	16.6	246.3	4.2
73	03/05/2011	00:00	272.8	6.6	556.3	5.5	172.3	10.7
74	03/05/2011	01:00	298.9	8.6	591.5	9.9	174.5	3.9
75	03/05/2011	02:00	225.0	16.0	498.0	6.0	164.3	3.6
76	03/05/2011	03:00	322.2	10.4	599.0	4.3	163.5	3.9
77	03/05/2011	04:00	247.2	6.3	497.0	12.9	151.5	4.0
78	03/05/2011	05:00	225.6	5.9	482.3	8.3	149.7	3.2
79	03/05/2011	06:00	205.8	5.8	431.0	8.3	141.0	3.2
80	03/05/2011	07:00	281.1	6.6	558.3	5.1	148.0	4.2
81	03/05/2011	08:00	308.3	6.2	606.0	7.2	144.3	3.7
82	03/05/2011	09:00	250.6	7.8	501.0	10.1	141.0	2.9
83	03/05/2011	10:00	221.7	8.0	449.0	4.8	118.7	3.7
84	03/05/2011	11:00	186.1	6.6	389.7	1.8	93.8	4.7
85	03/05/2011	12:00	165.4	4.7	334.0	2.0	78.0	2.8
86	03/05/2011	13:00	124.6	7.8	290.0	2.7	74.9	3.4
87	03/05/2011	14:00	191.7	5.4	322.7	4.3	58.9	2.3
88	03/05/2011	15:00	98.8	4.6	205.3	3.4	51.4	8.9
89	03/05/2011	16:00	53.8	4.6	137.7	5.4	43.9	3.0
90	03/05/2011	17:00	59.6	4.4	136.3	4.3	39.4	3.6
91	03/05/2011	18:00	107.5	4.6	208.0	3.1	48.6	3.6
92	03/05/2011	19:00	215.4	5.9	387.7	8.2	76.6	14.2
93	03/05/2011	20:00	309.6	5.4	546.0	2.3	108.7	2.5
94	03/05/2011	21:00	362.5	16.7	660.0	25.6	151.3	5.9
95	25/10/2011	10:00:00	94.3	4.3	125.0	4.9	30.8	3.0
96	25/10/2011	11:00:00	84.7	4.0	130.0	4.7	36.8	4.3
97	25/10/2011	12:00:00	81.3	5.8	124.3	3.7	36.8	5.8
98	25/10/2011	13:00:00	118.7	4.7	167.7	4.7	44.1	7.6
99	25/10/2011	14:00:00	73.7	3.5	111.7	2.2	32.0	6.2
100	25/10/2011	15:00:00	56.3	3.5	81.8	4.0	28.7	9.1
101	25/10/2011	16:00:00	56.0	3.7	73.8	2.3	26.1	6.1
102	25/10/2011	17:00:00	88.3	3.5	128.3	2.1	36.8	5.7
103	25/10/2011	18:00:00	245.7	7.9	310.3	1.8	44.9	8.4
104	25/10/2011	19:00:00	210.3	4.3	288.7	5.3	52.4	6.2
105	25/10/2011	20:00:00	130.3	4.3	233.0	25.5	58.0	2.8
106	25/10/2011	21:00:00	118.3	3.5	249.0	7.6	73.4	3.3

107	25/10/2011	22:00:00	117.3	4.0	239.0	2.1	72.0	3.8
108	25/10/2011	23:00:00	107.0	7.6	226.7	1.9	67.1	2.6
109	26/10/2011	00:00:00	95.0	3.5	212.7	2.3	64.5	5.1
110	26/10/2011	01:00:00	94.7	4.5	210.3	3.1	55.1	3.4
111	26/10/2011	02:00:00	103.0	5.5	200.7	4.4	47.5	3.6
112	26/10/2011	03:00:00	86.0	6.4	184.5	9.8	44.7	3.0
113	26/10/2011	04:00:00	353.7	15.7	435.0	12.9	44.8	3.1
114	26/10/2011	05:00:00	45.7	4.3	91.6	2.8	39.9	2.6
115	26/10/2011	06:00:00	29.7	6.2	71.5	3.0	32.1	2.5
116	26/10/2011	07:00:00	30.7	4.0	64.3	2.3	31.7	2.7
117	26/10/2011	08:00:00	56.3	3.5	133.0	3.8	42.0	2.9
118	26/10/2011	09:00:00	99.7	3.5	194.7	6.4	54.6	2.6
119	07/12/2011	05:00:00	455.0	57.8	518.0	2.2	81.1	5.0
120	07/12/2011	06:00:00	57.3	3.5	159.0	4.9	55.9	2.4
121	07/12/2011	07:00:00	160.3	8.3	200.0	5.3	51.7	4.3
122	07/12/2011	08:00:00	178.7	5.1	313.0	8.3	69.6	3.3
123	07/12/2011	09:00:00	350.0	7.8	422.0	2.7	54.7	2.8
124	07/12/2011	10:00:00	162.7	8.3	248.0	5.7	48.0	3.6
125	07/12/2011	11:00:00	173.0	3.7	206.5	3.9	55.6	3.7
126	07/12/2011	12:00:00	190.0	8.2	268.0	12.9	72.7	4.3
127	07/12/2011	13:00:00	192.3	3.6	289.3	19.0	74.7	4.7
128	07/12/2011	14:00:00	155.0	11.7	178.0	4.7	95.5	5.0
129	07/12/2011	15:00:00	184.6	9.6	284.0	4.6	96.4	2.6
130	07/12/2011	16:00:00	152.5	9.6	248.0	2.1	72.7	2.9
131	07/12/2011	17:00:00	113.3	3.5	146.2	4.3	40.3	2.4
132	07/12/2011	18:00:00	130.8	5.8	193.3	6.1	50.0	4.1
133	07/12/2011	19:00:00	304.0	7.0	396.0	2.0	42.0	5.5
134	07/12/2011	20:00:00	212.1	4.7	265.3	3.3	53.5	8.6
135	07/12/2011	21:00:00	158.8	4.6	263.3	4.2	68.4	3.8
136	07/12/2011	22:00:00	142.5	5.3	270.0	12.9	91.3	2.4
137	07/12/2011	23:00:00	122.7	3.8	258.0	3.0	91.1	3.2
138	08/12/2011	00:00:00	113.0	3.7	205.5	3.9	89.7	3.5
139	08/12/2011	01:00:00	90.7	5.8	207.5	9.8	76.0	2.6
140	08/12/2011	02:00:00	84.3	3.8	158.3	5.7	52.8	3.3
141	08/12/2011	03:00:00	116.3	4.0	152.1	4.0	30.8	3.2
142	08/12/2011	04:00:00	64.7	4.5	108.6	4.5	34.1	7.6
143	24/01/2012	14:45:00	285.0	17.5	570.0	19.2	160.3	4.1
144	24/01/2012	15:00:00	401.7	18.0	581.5	9.9	129.5	22.4
145	24/01/2012	15:45:00	303.3	18.9	398.7	2.5	97.7	4.0
146	24/01/2012	17:15:00	260.7	8.7	329.0	4.8	47.0	3.4
147	24/01/2012	18:00:00	207.3	4.3	259.5	3.8	32.3	8.6
148	24/01/2012	18:45:00	211.7	5.6	291.7	2.2	44.4	7.2
149	24/01/2012	19:30:00	311.3	14.5	436.3	3.1	56.7	7.5
150	24/01/2012	20:15:00	265.8	4.5	405.7	3.3	63.0	6.8
151	24/01/2012	21:00:00	202.7	12.5	373.0	19.2	76.0	3.0
152	24/01/2012	21:45:00	174.0	11.3	342.0	7.6	86.4	4.9
153	24/01/2012	22:30:00	146.0	6.9	317.0	4.8	85.8	5.7
154	24/01/2012	23:15:00	137.1	5.8	257.3	6.4	59.9	3.2
155	25/01/2012	00:00:00	152.5	5.3	236.5	3.8	35.4	4.2
156	25/01/2012	00:45:00	114.0	3.7	173.7	5.5	36.7	5.9
157	25/01/2012	01:30:00	98.3	8.3	130.0	6.8	33.3	5.0
158	25/01/2012	02:15:00	61.7	3.5	94.2	2.7	32.9	4.3
159	25/01/2012	03:00:00	60.7	5.0	91.7	2.4	30.9	4.2
160	25/01/2012	03:45:00	49.0	3.7	81.3	2.4	28.5	4.0
161	25/01/2012	04:30:00	36.7	3.5	59.5	3.2	24.9	3.1

162	25/01/2012	05:15:00	29.3	3.5	53.2	2.4	19.1	3.3
163	25/01/2012	06:00:00	47.3	4.7	67.0	3.4	19.4	4.1
164	25/01/2012	06:45:00	34.0	4.3	62.1	2.5	24.9	3.2
165	25/01/2012	07:30:00	79.7	3.5	134.3	5.9	38.5	3.8
Minimum			**26.3**	-	**53.2**	-	**19.1**	-
Médiane			**162.7**	-	**316.0**	-	**85.8**	-
Moyenne			**169.8**	-	**354.2**	-	**114.7**	-
Maximum			**838.3**	-	**1309.7**	-	**282.7**	-

Annexe 3 : Récapitulatifs des modèles de régression pour le temps sec

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	D	21.7	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P2	19.8	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P3	20.0	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	D	21.1	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P2	21.8	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P3	21.4	5 000	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	D	60.1	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P2	85.5	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P3	71.2	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	D	55.6	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P2	56.3	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P3	46.3	5 000	10^{-1}
	EFS, 560 nm	Intensité (A)	47	DM	68	68	D	34.6	5 000	10^{-1}
			47	DM	68	68	P2	36.3	5 000	10^{-1}
			47	DM	68	68	P3	35.4	5 000	10^{-1}
	EFS, 254 nm	Intensité (A)	47	DM	79	79	D	79.4	5 000	10^{-1}
			47	DM	79	79	P2	76.6	5 000	10^{-1}
			47	DM	79	79	P3	48.8	5 000	10^{-1}
	Metso Automation, Kajaani TS	Intensité (A)	7	Aucune	7	7	D	254.4	5 000	10^{-1}
			7	Aucune	7	7	P2	746.6	5 000	10^{-1}
			7	Aucune	7	7	P3	189.2	5 000	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	MES (mg/L) Global Calibration	94	Aucune	94	94	D	29.9	2 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	P2	30.8	2 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	P3	34.1	2 000	10^{-1}

Tableau A3-1 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation des MES

Modèle à plusieurs variables

Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	T1	19.9	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	T2	20.1	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	T1	18.4	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	T2	19.6	5 000	10^{-1}
EFS, 560 nm	EFS, 254 nm	Intensité (A)	47	DM	42	42	T1	35.5	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	T2	41.5	5 000	10^{-1}

Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L) Etalonnage	RMSE (mg/L) Validation	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	94	Aucune	94	62	(59,2)	33.6	118.9		
		94	Aucune	94	62	(1,1)	39.7	122.9		
		94	M	93	62	(61,2)	35.2	39.2		
		94	M	93	62	(1,1)	43.2	37.4		
		94	DE	78	56	(54,2)	25.4	42.0		
		94	DE	78	56	(1,1)	34.7	51.3		
		94	DM	66	44	(43,2)	35.9	141.2		
		94	DM	66	44	(1,1)	44.6	142.0		
		94	DM+M	65	44	(42,2)	27.4	42.4		
		94	DM+M	65	44	(1,1)	36.4	49.8		
		94	Aucune	94	94	(1,1)	78.4 (717.5 nm)		5 000	10^{-1}
		94	M	93	93	(1,1)	39.6 (722.5 nm)		5 000	10^{-1}
		94	DE	78	78	(1,1)	40.0 (717.5 nm)		5 000	10^{-1}
		94	DM	66	66	(1,1)	91.3 6 (722.5 nm)		5 000	10^{-1}
		94	DM+1	65	65	(1,1)	42.2 (717.5 nm)		5 000	10^{-1}

Tableau A3-2 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation des MES

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	D	72.4	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P2	56.9	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P3	59.0	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	D	75.6	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P2	60.5	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P3	61.5	5 000	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	D	151.2	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P2	111.9	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P3	119.7	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	D	111.8	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P2	95.7	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P3	77.2	5 000	10^{-1}
	EFS, 560 nm	Intensité (A)	47	DM	42	42	D	80.8	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P2	72.4	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P3	77.3	5 000	10^{-1}
	EFS, 254 nm	Intensité (A)	47	DM	42	42	D	80.9	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P2	85.1	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P3	64.9	5 000	10^{-1}
	Metso Automation, Kajaani TS	Intensité (A)	7	Aucune	7	7	D	734.9	5 000	10^{-1}
			7	Aucune	7	7	P2	2 501.6	5 000	10^{-1}
			7	Aucune	7	7	P3	227.9	5 000	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	DCOb (mg/L) Global Calibration	94	Aucune	94	94	D	54.5	2 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	P2	54.0	2 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	P3	63.8	2 000	10^{-1}

Tableau A3-3 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation de la DCO brute

	Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°3 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à plusieurs variables	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	-	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	T1	76.9	5 000	10^{-4}
					94	DM	68	68	T2	82.9	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	DM	79	79	T1	92.3	5 000	10^{-1}
					94	DM	79	79	T2	74.8	5 000	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	94	DM	68	68	T1	72.8	5 000	10^{-4}
					94	DM	68	68	T2	53.5	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	DM	79	79	T1	82.5	5 000	10^{-1}
					94	DM	79	79	T2	55.3	5 000	10^{-1}
	Endress-Hauser	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	94	DM	68	68	T1	155.0	5 000	10^{-4}
					94	DM	68	68	T2	90.1	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	DM	79	79	T1	132.1	5 000	10^{-1}
					94	DM	79	79	T2	79.9	5 000	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Yokogawa	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	94	DM	68	68	T3	80.2	5 000	10^{-4}
					94	DM	68	68	T4	72.0	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	DM	79	79	T3	130.4	5 000	10^{-1}
					94	DM	79	79	T4	68.7	5 000	10^{-1}
	Yokogawa	Yokogawa	-	pH et Conductivité (µS/cm)	94	DM	68	68	T1	320.4	5 000	10^{-4}
					94	DM	68	68	T2	181.8	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	DM	79	79	T1	186.9	5 000	10^{-1}
					94	DM	79	79	T2	167.9	5 000	10^{-1}
	EFS, 560 nm	EFS, 254 nm	-	Intensité (A)	47	DM	42	42	T1	49.4	5 000	10^{-1}
					47	DM	42	42	T2	73.2	5 000	10^{-1}

Tableau A3-4 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO brute

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	94	Aucune	94	62	(6,1)	69.4	161.1	-	
			94	Aucune	94	62	(1,1)	69.5	163.6	-	
			94	M	93	62	(7,1)	67.4	67.5	-	
			94	M	93	62	(1,1)	67.5	66.9		
			94	DE	77	56	(5,1)	59.7	53.4		
			94	DE	77	56	(1,1)	59.7	54.8		
			94	DM	66	44	(37,3)	55.4	197.5		
			94	DM	66	44	(1,1)	64.0	197.7		
			94	DM+M	65	44	(1,1)	70.7	65.2		
			94	Aucune	94	94	(6,1)	(600, 475, 637.5, 602.5, 527.5 et 405 nm)		5 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	(1,1)	113.7 (600 nm)		5 000	10^{-1}
			94	M	93	93	(7,1)	69.5 (602.5, 640, 605, 710, 682.5, 657.5 et 405 nm)		5 000	10^{-1}
			94	M	93	93	(1,1)	70.3 (602.5 nm)		5 000	10^{-1}
			94	DE	77	78	(5,1)	63.8 (710, 680, 525, 412.5 et 712.5 nm)		5 000	10^{-1}
			94	DE	77	78	(1,1)	61.7 (710 nm)		5 000	10^{-1}
			94	DM	66	66	(1,1)	129.1 (700 nm)		5 000	10^{-1}
			94	DM+M	65	65	(1,1)	71.2 (685 nm)		5 000	10^{-1}

Tableau A3-5 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO brute

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	D	60.7	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P2	63.1	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P3	39.1	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	D	70.9	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P2	50.8	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P3	53.3	5 000	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	94	DM	68	68	D	73.3	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P2	53.3	5 000	10^{-4}
			94	DM	68	68	P3	47.6	5 000	10^{-4}
		Intensité (A)	94	DM	79	79	D	65.2	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P2	49.3	5 000	10^{-1}
			94	DM	79	79	P3	45.2	5 000	10^{-1}
	EFS, 560 nm	Intensité (A)	47	DM	42	42	D	84.0	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P2	60.1	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P3	64.0	5 000	10^{-1}
	EFS, 254 nm	Intensité (A)	47	DM	42	42	D	37.0	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P2	34.6	5 000	10^{-1}
			47	DM	42	42	P3	33.7	5 000	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	DCOf (mg/L) Global Calibration	94	Aucune	94	94	D	52.8	2 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	P2	51.0	2 000	10^{-1}
			94	Aucune	94	94	P3	54.1	2 000	10^{-1}

Tableau A3-6 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation de la DCO dissoute

	Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°3 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une plusieurs variables	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	-	Turbidité (NTU)	94	OPP-DM	68	68	T1	176.8	5 000	10^{-4}
					94	OPP-DM	68	68	T2	180.8	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	OPP-DM	79	79	T1	126.3	5 000	10^{-1}
					94	OPP-DM	79	79	T2	332.9	5 000	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	94	OPP-DM	68	68	T1	69.0	5 000	10^{-4}
					94	OPP-DM	68	68	T2	55.0	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	OPP-DM	79	79	T1	77.6	5 000	10^{-1}
					94	OPP-DM	79	79	T2	55.8	5 000	10^{-1}
	Endress-Hauser	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	94	OPP-DM	68	68	T1	72.8	5 000	10^{-4}
					94	OPP-DM	68	68	T2	49.9	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	OPP-DM	79	79	T1	72.3	5 000	10^{-1}
					94	OPP-DM	79	79	T2	49.2	5 000	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Yokogawa	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	94	OPP-DM	68	68	T3	117.1	5 000	10^{-4}
					94	OPP-DM	68	68	T4	95.3	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	OPP-DM	79	79	T3	94.0	5 000	10^{-1}
					94	OPP-DM	79	79	T4	92.4	5 000	10^{-1}
	Yokogawa	Yokogawa	-	pH et Conductivité (µS/cm)	94	OPP-DM	68	68	T1	125.6	5 000	10^{-4}
					94	OPP-DM	68	68	T2	71.0	5 000	10^{-4}
				Intensité (A)	94	OPP-DM	79	79	T1	67.8	5 000	10^{-1}
					94	OPP-DM	79	79	T2	63.9	5 000	10^{-1}
	EFS, 560 nm	EFS, 254 nm	-	Intensité (A)	47	OPP-DM	42	42	T1	54.5	5 000	10^{-1}
					47	OPP-DM	42	42	T2	39.4	5 000	10^{-1}

Tableau A3-7 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	94	-	-	62	(38,8)	17.5	23.0	-	-
			94	-	-	62	(14,14)	20.9	28.7	-	-
			94	-	-	62	(2,2)	27.4	23.8	-	-
			94	-	-	62	(1,1)	30.0	27.3	-	-
			94	M	93	62	(21,7)	13.2	34.2	-	-
			94	M	93	62	(8,3)	20.8	34.1	-	-
			94	M	93	62	(2,2)	19.3	35.9	-	-
			94	M	93	62	(1,1)	24.2	34.8	-	-
			94	DE	79	56	(32,7)	14.7	23.2	-	-
			94	DE	79	56	(2,2)	23.1	25.3	-	-
			94	DE	79	56	(1,1)	29.5	23.8	-	-
			94	DM	66	44	(41,9)	11.2	34.2	-	-
			94	DM	66	44	(2,2)	29.3	25.1	-	-
			94	DM	66	44	(1,1)	33.5	23.8	-	-
			94	DM+M	65	44	(11,6)	20.1	27.2	-	-
			94	DM+M	65	44	(1,1)	28.1	30.4	-	-

Tableau A3-8 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute (1/2)

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L) Etalonnage	RMSE (mg/L) Validation	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	94	-	-	62	(2,2)	29.2 (200 et 202.5 nm)		5000	10^{-1}
			94	-	-	62	(1,1)	29.0 (200 nm)		5000	10^{-1}
			94	M	93	62	(8,3)	24.9 (200, 202.5, 225, 222.5, 227.5, 220, 205 et 230 nm)		5000	10^{-1}
			94	M	93	62	(2,2)	28.0 (200 et 202.5 nm)		5000	10^{-1}
			94	M	93	62	(1,1)	27.8 (200 nm)		5000	10^{-1}
			94	DE	79	56	(2,2)	28.3 (200 et 202.5 nm)		5000	10^{-1}
			94	DE	79	56	(1,1)	28.0 (200 nm)		5000	10^{-1}
			94	DM	66	44	(2,2)	35.3 (200 et 202.5 nm)		5000	10^{-1}
			94	DM	66	44	(1,1)	30.6 (200 nm)		5000	10^{-1}
			94	DM+M	65	44	(11,6)	28.5 (200, 202.5, 205, 207.5, 210, 225, 227.5, 222.5, 212.5, 230 et 220 nm)		5000	10^{-1}
			94	DM+M	65	44	(1,1)	28.7 (200 nm)		5000	10^{-1}

Tableau A3-8 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute (2/2)

Annexe 4 : Récapitulatifs des modèles de régression pour le temps de pluie

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	D	19.5	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P2	18.8	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P3	19.6	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	D	19.0	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P2	18.9	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P3	18.9	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	D	27.1	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P2	27.7	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P3	26.7	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	D	27.1	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P2	25.6	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P3	26.2	100	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	MES (mg/L) Global Calibration	44	Aucune	44	44	D	52.3	2 000	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	P2	57.6	2 000	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	P3	55.5	2 000	10^{-1}

Tableau A4-1 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation des MES

Modèle à plusieurs variables

Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	T1	25.7	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	T2	33.5	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	T1	20.5	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	T2	24.3	100	10^{-1}

Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L) Etalonnage	RMSE (mg/L) Validation	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	44	Aucune	44	30	(1,1)	24.9	27.8	-	-
		44	DE	34	22	(2,1)	16.1	12.6	-	-
		44	DE	34	22	(1,1)	16.1	12.7	-	-
		44	DM	34	22	(5,1)	22.5	34.8	-	-
		44	DM	34	22	(1,1)	22.5	34.5	-	-
		44	Aucune	44	44	(1,1)	25.6 (425 nm)		100	10^{-1}
		44	DE	34	34	(2,1)	19.2 (715 et 717.5 nm)		100	10^{-1}
		44	DE	34	34	(1,1)	16.5 (715 nm)		100	10^{-1}
		44	DM	34	34	(5,1)	46.7 (410, 407.5, 400, 402.5 et 382.5 nm)		100	10^{-1}
		44	DM	34	34	(1,1)	31.6 (410 nm)		100	10^{-1}

Tableau A4-2 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation des MES

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	D	52.6	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P2	51.8	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P3	51.9	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	D	51.3	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P2	51.5	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P3	50.4	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	D	70.7	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P2	70.7	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P3	70.9	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	D	72.0	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P2	69.7	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P3	68.5	100	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	DCOb (mg/L) Global Calibration	44	Aucune	44	44	D	111.2	2 000	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	P2	142.8	2 000	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	P3	166.1	2 000	10^{-1}

Tableau A4-3 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation de la DCO brute

	Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°3 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à plusieurs variables	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	-	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	T1	47.4	100	10^{-4}
					44	DM	30	30	T2	38.5	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	DM	40	40	T1	46.0	100	10^{-1}
					44	DM	40	40	T2	41.1	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	44	DM	30	30	T1	32.7	100	10^{-4}
					44	DM	30	30	T2	31.0	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	DM	40	40	T1	32.2	100	10^{-1}
					44	DM	40	40	T2	28.3	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	44	DM	30	30	T1	46.1	100	10^{-4}
					44	DM	30	30	T2	36.7	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	DM	40	40	T1	46.8	100	10^{-1}
					44	DM	40	40	T2	41.1	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Yokogawa	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	44	DM	30	30	T3	42.2	100	10^{-4}
					44	DM	30	30	T4	27.6	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	DM	40	40	T3	31.3	100	10^{-1}
					44	DM	40	40	T4	33.4	100	10^{-1}
	Yokogawa	Yokogawa	-	pH et Conductivité (µS/cm)	44	DM	30	30	T1	260.6	100	10^{-4}
					44	DM	30	30	T2	244.4	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	DM	40	40	T1	92.5	100	10^{-1}
					44	DM	40	40	T2	127.4	100	10^{-1}

Tableau A4-4 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO brute

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	44	Aucune	44	44	(6,5)	30.3	49.6	-	-
			44	Aucune	44	44	(1,1)	38.9	48.6	-	-
			44	DE	36	24	(6,6)	29.9	42.6	-	-
			44	DE	36	24	(1,1)	41.2	29.2	-	-
			44	DM	34	22	(13,7)	16.6	87.5	-	-
			44	DM	34	22	(1,1)	40.9	49.0	-	-
			44	Aucune	44	44	(6,5)	39.0 (227.5, 230, 232.5, 235, 225 et 237.5 nm)		100	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	(1,1)	44.2 (227.5 nm)		100	10^{-1}
			44	DE	36	36	(6,6)	37.2 (227.5, 230, 225, 232.5, 222.5 et 235 nm)		100	10^{-1}
			44	DE	36	36	(1,1)	41.9 (227.5 nm)		100	10^{-1}
			44	DM	34	34	(1,1)	45.7 (230 nm)		100	10^{-1}

Tableau A4-5 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO brute

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	D	24.1	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P2	25.9	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P3	90.8	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	D	24.5	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P2	27.5	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P3	60.7	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	44	DM	30	30	D	27.0	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P2	33.4	100	10^{-4}
			44	DM	30	30	P3	26.4	100	10^{-4}
		Intensité (A)	44	DM	40	40	D	26.4	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P2	33.9	100	10^{-1}
			44	DM	40	40	P3	24.3	100	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	DCOf (mg/L) Global Calibration	44	Aucune	44	44	D	115.6	2 000	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	P2	178.9	2 000	10^{-1}
			44	Aucune	44	44	P3	407.3	2 000	10^{-1}

Tableau A4-6 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation de la DCO dissoute

	Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°3 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une plusieurs variables	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	-	Turbidité (NTU)	44	OPP-DM	30	30	T1	29.4	100	10^{-4}
					44	OPP-DM	30	30	T2	44.6	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	OPP-DM	40	40	T1	22.0	100	10^{-1}
					44	OPP-DM	40	40	T2	17.1	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	44	OPP-DM	30	30	T1	12.9	100	10^{-4}
					44	OPP-DM	30	30	T2	10.2	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	OPP-DM	40	40	T1	15.7	100	10^{-1}
					44	OPP-DM	40	40	T2	10.9	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	44	OPP-DM	30	30	T1	13.3	100	10^{-4}
					44	OPP-DM	30	30	T2	11.1	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	OPP-DM	40	40	T1	16.4	100	10^{-1}
					44	OPP-DM	40	40	T2	13.3	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Yokogawa	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	44	OPP-DM	30	30	T3	19.2	100	10^{-4}
					44	OPP-DM	30	30	T4	35.7	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	OPP-DM	40	40	T3	16.6	100	10^{-1}
					44	OPP-DM	40	40	T4	12.7	100	10^{-1}
	Yokogawa	Yokogawa	-	pH et Conductivité (µS/cm)	44	OPP-DM	30	30	T1	15.6	100	10^{-4}
					44	OPP-DM	30	30	T2	18.0	100	10^{-4}
				Intensité (A)	44	OPP-DM	40	40	T1	17.0	100	10^{-1}
					44	OPP-DM	40	40	T2	13.5	100	10^{-1}

Tableau A4-7 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outlier s	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	44	Aucune	44	44	(23,14)	3.0	8.3	-	-
			44	Aucune	44	44	(2,1)	8.6	6.2	-	-
			44	Aucune	44	44	(1,1)	13.2	10.6	-	-
			44	DE	35	22	(7,7)	4.1	8.6	-	-
			44	DE	35	22	(2,2)	6.1	8.4	-	-
			44	DE	35	22	(1,1)	12.8	11.2	-	-
			44	DM	34	22	(7,7)	4.1	9.5	-	-
			44	DM	34	22	(2,2)	6.2	9.8	-	-
			44	DM	34	22	(1,1)	10.7	14.6	-	-
			44	-	44	44	(2,1)	8.9 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			44	-	44	44	(1,1)	12.9 (200 nm)		100	10^{-1}
			44	DE	35	35	(7,7)	15.2 (200, 202.5, 205, 207.5, 210, 225 et 227.5 nm)		100	10^{-1}
			44	DE	35	35	(2,2)	6.9 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			44	DE	35	35	(1,1)	12.2 (200 nm)		100	10^{-1}
			44	DM	34	34	(7,7)	17.0 (200, 202.5, 205, 230, 227.5, 227.5 et 207.5 nm)		100	10^{-1}
			44	DM	34	34	(2,2)	8.2 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			44	DM	34	34	(1,1)	12.1 (200 nm)		100	10^{-1}

Tableau A4-8 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute

Annexe 5 : Récapitulatifs des modèles de régression avec l'ensemble des échantillons

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	D	20.0	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P2	18.7	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P3	18.5	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	D	21.7	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P2	21.5	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P3	21.2	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	D	51.2	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P2	68.2	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P3	59.8	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	D	49.0	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P2	48.8	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P3	45.3	100	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	MES (mg/L) Global Calibration	165	Aucune	165	165	D	35.1	2 000	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	P2	35.7	2 000	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	P3	40.0	2 000	10^{-1}

Tableau A5-1 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation des MES

Modèle à plusieurs variables

Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	T1	20.1	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	T2	21.6	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	T1	21.3	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	T2	21.2	100	10^{-1}

Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
							Etalonnage	Validation		
S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	165	Aucune	165	110	(12,3)	84.2	57.6	-	-
		165	Aucune	165	110	(1,1)	89.2	52.7	-	-
		165	M	164	110	(2,1)	67.7	54.4	-	-
		165	M	164	110	(1,1)	67.7	54.3	-	-
		165	DE	136	91	(75,5)	28.4	36.3	-	-
		165	DE	136	91	(1,1)	36.9	38	-	-
		165	DM	130	86	(1,1)	67.8	105.4	-	-
		165	DM+M	129	86	(2,1)	58.4	68.5	-	-
		165	DM+M	129	86	(1,1)	58.4	68.6	-	-
		165	Aucune	165	165	(1,1)	80.6 (317.5 nm)		100	10^{-1}
		165	M	164	164	(2,1)	71.9 (317.5 et 315 nm)		100	10^{-1}
		165	M	164	164	(1,1)	65.2 (317.5 nm)		100	10^{-1}
		165	DE	136	136	(1,1)	38.1 (380 nm)		100	10^{-1}
		165	DM	130	130	(1,1)	84.1 (642.5 nm)		100	10^{-1}
		165	DM+M	129	129	(2,1)	64.2 (570 et 530 nm)		100	10^{-1}
		165	DM+M	129	129	(1,1)	64.4 (570 nm)		100	10^{-1}

Tableau A5-2 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation des MES

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	D	114.5	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P2	110.6	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P3	115.6	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	D	94.0	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P2	107.3	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P3	112.2	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	D	169.6	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P2	233.9	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P3	647.5	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	D	111.8	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P2	104.7	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P3	101.9	100	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	DCOb (mg/L) Global Calibration	165	Aucune	165	165	D	57.9	2 000	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	P2	59.2	2 000	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	P3	61.3	2 000	10^{-1}

Tableau A5-3 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation de la DCO brute

	Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°3 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à plusieurs variables	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	-	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	T1	153.5	100	10^{-4}
					165	DM	100	100	T2	144.5	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	DM	144	144	T1	98.7	100	10^{-1}
					165	DM	144	144	T2	108.9	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	165	DM	100	100	T1	72.4	100	10^{-4}
					165	DM	100	100	T2	72.7	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	DM	144	144	T1	67.0	100	10^{-1}
					165	DM	144	144	T2	59.1	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	165	DM	100	100	T1	115.0	100	10^{-4}
					165	DM	100	100	T2	108.8	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	DM	144	144	T1	90.4	100	10^{-1}
					165	DM	144	144	T2	81.8	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Yokogawa	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	165	DM	100	100	T3	83.9	100	10^{-4}
					165	DM	100	100	T4	76.8	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	DM	144	144	T3	65.2	100	10^{-1}
					165	DM	144	144	T4	51.9	100	10^{-1}
	Yokogawa	Yokogawa	-	pH et Conductivité (µS/cm)	165	DM	100	100	T1	186.5	100	10^{-4}
					165	DM	100	100	T2	187.6	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	DM	144	144	T1	150.3	100	10^{-1}
					165	DM	144	144	T2	156.0	100	10^{-1}

Tableau A5-4 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO brute

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	165	Aucune	165	110	(28,4)	109.3	100.6	-	-
			165	Aucune	165	110	(27.4)	109.4	100.3	-	-
			165	Aucune	165	110	(7,4)	110.4	100.3	-	-
			165	Aucune	165	110	(1,1)	116.0	92.3	-	-
			165	M	164	110	(24,8)	87.3	82.4	-	-
			165	M	164	110	(1,1)	94.0	81.4	-	-
			165	DE	136	91	(18,12)	41.7	66.2	-	-
			165	DE	136	91	(1,1)	59.4	56.8	-	-
			165	DM	130	86	(4,4)	117.4	98.2	-	-
			165	DM	130	86	(1,1)	122.8	98.8	-	-
			165	DM+M	129	86	(21,4)	86.2	93.1	-	-
			165	DM+M	129	86	(18,5)	85.6	94.3	-	-
			165	DM+M	129	86	(1,1)	94.2	89.2	-	-
			165	Aucune	165	165	(7,4)	105.1 (227.5, 225, 230, 232.5, 222.5, 235 et 257 nm)		100	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	(1,1)	108.7 (227.5 nm)		100	10^{-1}
			165	M	164	164	(1,1)	90.2 (230 nm)		100	10^{-1}
			165	DE	136	136	(1,1)	58.9 (227.5 nm)		100	10^{-1}
			165	DM	130	130	(4,4)	110.7 (225, 227.5, 230 et 222.5 nm)		100	10^{-1}
			165	DM	130	130	(1,1)	116.9 (225 nm)		100	10^{-1}
			165	DM+M	129	129	(1,1)	94.1 (232.5 nm)		100	10^{-1}

Tableau A5-5 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO brute

	Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une seule variable	Krohne Optisens OAS 2000	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	D	77.3	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P2	175.9	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P3	93.1	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	D	68.6	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P2	67.4	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P3	90.5	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Turbidité (NTU)	165	DM	100	100	D	75.3	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P2	68.5	100	10^{-4}
			165	DM	100	100	P3	68.8	100	10^{-4}
		Intensité (A)	165	DM	144	144	D	61.6	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P2	57.2	100	10^{-1}
			165	DM	144	144	P3	55.6	100	10^{-1}
	S::can, Spectro ::lyser	DCOf (mg/L) Global Calibration	165	Aucune	165	165	D	49.5	2 000	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	P2	53.6	2 000	10^{-1}
			165	Aucune	165	165	P3	54.7	2 000	10^{-1}

Tableau A5-6 : Récapitulatif des modèles à une variable pour l'estimation de la DCO dissoute

	Capteur N°1 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°2 : Marque, Modèle (sonde)	Capteur N°3 : Marque, Modèle (sonde)	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (D, P2 ou P3)	RMSE (mg/L)	Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
Modèle à une plusieurs variables	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	-	Turbidité (NTU)	165	OPP-DM	100	100	T1	145.1	100	10^{-4}
					165	OPP-DM	100	100	T2	53.3	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	OPP-DM	144	144	T1	74.7	100	10^{-1}
					165	OPP-DM	144	144	T2	50.4	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	165	OPP-DM	100	100	T1	54.5	100	10^{-4}
					165	OPP-DM	100	100	T2	47.4	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	OPP-DM	144	144	T1	49.6	100	10^{-1}
					165	OPP-DM	144	144	T2	42.9	100	10^{-1}
	Endress-Hauser	Yokogawa	-	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	165	OPP-DM	100	100	T1	55.1	100	10^{-4}
					165	OPP-DM	100	100	T2	52.6	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	OPP-DM	144	144	T1	49.6	100	10^{-1}
					165	OPP-DM	144	144	T2	42.2	100	10^{-1}
	Krohne, Optisens OAS 2000	Endress-Hauser	Yokogawa	Turbidité (NTU) et Conductivité (µS/cm)	165	OPP-DM	100	100	T3	94.8	100	10^{-4}
					165	OPP-DM	100	100	T4	133.8	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	OPP-DM	144	144	T3	53.9	100	10^{-1}
					165	OPP-DM	144	144	T4	41.8	100	10^{-1}
	Yokogawa	Yokogawa	-	pH et Conductivité (µS/cm)	165	OPP-DM	100	100	T1	65.4	100	10^{-4}
					165	OPP-DM	100	100	T2	63.6	100	10^{-4}
				Intensité (A)	165	OPP-DM	144	144	T1	74.7	100	10^{-1}
					165	OPP-DM	144	144	T2	50.4	100	10^{-1}

Tableau A5-7 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	165	-	165	110	(70,11)	16.1	22.7	-	-
			165	-	165	110	(31,6)	23.1	16.9	-	-
			165	-	165	110	(2,2)	31.3	25.3	-	-
			165	-	165	110	(1,1)	34.5	32.4	-	-
			165	M	164	110	(81,8)	18.0	22.9	-	-
			165	M	164	110	(70,8)	18.0	23.0	-	-
			165	M	164	110	(29,7)	18.3	24.6	-	-
			165	M	164	110	(2,2)	25.9	34.2	-	-
			165	M	164	110	(1,1)	30.8	38.3	-	-
			165	DE	138	92	(68,8)	13.6	11.4	-	-
			165	DE	138	92	(33,8)	13.9	12.4	-	-
			165	DE	138	92	(32,8)	13.8	12.4	-	-
			165	DE	138	92	(2,2)	22.3	18.2	-	-
			165	DE	138	92	(1,1)	26.2	25.4	-	-
			165	DM	130	86	(85,8)	17.2	23.9	-	-
			165	DM	130	86	(31,7)	18.9	24.0	-	-
			165	DM	130	86	(30,7)	19.0	23.9	-	-
			165	DM	130	86	(2,2)	27.8	32.4	-	-
			165	DM	130	86	(1,1)	32.3	36.6	-	-
			165	DM+M	129	86	(81,8)	17.0	24.4	-	-
			165	DM+M	129	86	(72,8)	17.0	25.1	-	-
			165	DM+M	129	86	(31,6)	18.7	24.5	-	-
			165	DM+M	129	86	(4,4)	24.5	30.1	-	-
			165	DM+M	129	86	(1,1)	32.8	44.0	-	-

Tableau A5-8 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute (1/2)

	Capteur	Type de données (Unité)	Nombre initial d'échantillons	Méthode de détection d'Outliers	Nombre de Non Outliers	Nombre d'échantillons pour l'étalonnage	Type de modèle (NVI, NVL)	RMSE (mg/L)		Nombre de simulations de Monte Carlo	Critère d'arrêt sur les coefficients
								Etalonnage	Validation		
Modèle à plusieurs variables	S ::can, spectro ::lyser	Absorbances (m^{-1})	165	-	165	165	(2,2)	30.0 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			165	-	165	165	(1,1)	34.0 (200 nm)		100	10^{-1}
			165	M	164	164	(2,2)	29.9 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			165	M	164	164	(1,1)	33.9 (200 nm)		100	10^{-1}
			165	DE	138	138	(2,2)	21.9 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			165	DE	138	138	(1,1)	26.3 (200 nm)		100	10^{-1}
			165	DM	130	130	(2,2)	30.8 (200 et 202.5 nm)		100	10^{-1}
			165	DM	130	130	(1,1)	34.3 (200 nm)		100	10^{-1}
			165	DM+M	129	129	(4,4)	29.4 (225, 227.5, 200 et 230 nm)		100	10^{-1}
			165	DM+M	129	129	(1,1)	37.1 (225 nm)		100	10^{-1}

Tableau A5-8 : Récapitulatif des modèles à plusieurs variables pour l'estimation de la DCO dissoute (2/2)

Annexe 6 : Récapitulatifs des analyses laboratoires effectuées lors des essais de robustesses

Date	Heure	MES (mg/L)	u(MES) (mg/L)	DCOb (mg/L)	u(DCOb) (mg/L)	DCOf (mg/L)	u(DCOf) (mg/L)	Période
08/02	00h25	330.00	19.12	499.33	6.51	57.30	2.61	Variations de concentrations
08/02	00h35	234.67	6.24	363.00	5.92	39.67	2.71	
08/02	02h32	310.00	54.99	492.67	2.62	NaN	NaN	
08/02	04h28	484.67	4.75	712.00	7.09	43.37	3.76	
08/02	05h25	601.00	44.63	876.50	5.59	45.73	3.01	
08/02	06h30	243.00	3.51	373.00	2.06	24.37	3.01	
08/02	08h35	100.67	3.34	184.33	5.34	17.73	2.60	
08/02	23h37	56.33	2.83	85.87	3.14	NaN	NaN	
09/02	01h12	52.33	3.33	62.67	2.47	NaN	NaN	
09/02	02h43	215.00	1.21	319.33	3.53	19.40	4.17	
09/02	04h35	324.00	9.32	507.00	6.82	33.03	3.88	
09/02	05h25	393.33	5.83	607.33	6.73	29.93	2.60	
09/02	08h57	384.00	3.26	573.33	7.86	35.33	2.73	
10/02	02h35	237.33	7.98	358.00	2.01	26.47	3.81	
10/02	06h30	197.00	12.79	386.50	9.74	60.20	2.49	
10/02	08h38	354.67	190.12	559.50	9.83	54.67	7.29	
10/02	23h59	270.67	43.83	399.67	1.81	40.10	2.47	
11/02	02h01	368.67	10.38	524.33	2.67	42.17	2.94	
11/02	04h08	548.00	9.11	822.50	16.40	43.97	3.58	
11/02	08h20	742.67	5.13	1030.33	5.78	60.67	3.73	
11/02	08h40	385.33	5.82	556.33	3.70	35.03	2.44	
11/02	08h50	332.00	7.06	442.67	3.56	42.60	3.44	
14/02	02h22	475.33	28.06	636.67	7.63	60.60	2.87	
14/02	04h36	655.33	27.67	883.67	6.43	55.20	3.14	
14/02	05h30	412.00	9.02	568.33	7.13	42.90	2.45	
14/02	09h20	530.00	14.14	693.67	5.35	42.10	3.73	
15/02	00h37	439.00	19.36	513.50	3.90	34.23	3.69	
15/02	01h45	220.33	1.88	267.33	5.29	22.10	2.85	
15/02	04h45	337.33	6.29	451.50	22.34	28.67	3.34	
15/02	06h17	447.33	5.87	612.67	4.88	30.57	8.34	
15/02	09h40	235.00	5.82	328.33	4.66	24.07	3.43	
15/02	23h40	236.33	2.86	296.00	4.77	21.47	4.06	
16/02	02h15	113.33	1.37	161.00	2.26	NaN	NaN	
16/02	04h30	348.00	6.55	548.33	3.24	21.73	2.62	
28/02	09h33	134.00	1.71	237.33	4.69	52.81	2.39	Variations de températures
28/02	13h55	119.00	3.49	216.33	2.59	57.51	3.03	
01/03	13h22	60.67	1.36	132.33	3.70	49.07	2.43	
01/03	13h30	108.00	1.17	240.50	3.81	63.00	2.44	
02/03	09h35	96.67	3.34	198.00	3.75	52.63	3.43	
02/03	09h45	134.67	3.97	232.00	6.70	55.17	2.53	
03/03	10h06	135.50	3.49	236.67	5.31	60.43	2.81	
03/03	10h20	166.67	1.86	278.00	6.43	70.70	2.85	
07/03	10h20	48.00	3.48	88.83	2.49	38.40	2.79	
07/03	10h35	215.50	3.51	277.33	4.99	31.87	3.04	
07/03	17h05	221.33	1.88	322.67	3.53	42.83	2.70	
09/03	14h45	93.00	12.79	151.67	6.18	29.67	2.73	
09/03	15h00	189.00	3.50	413.50	9.75	104.00	3.89	

14/03	08h20	84.50	3.48	158.00	6.77	42.77	4.12	Variations de couleurs
14/03	16h28	133.00	3.49	231.50	3.82	53.10	2.41	
14/03	16h38	139.00	2.75	241.00	5.95	51.93	2.94	
15/03	08h30	322.50	9.66	256.33	4.68	55.10	3.36	
15/03	08h57	186.33	1.87	216.67	4.70	43.73	2.75	
15/03	10h30	341.00	2.51	289.00	6.67	45.60	2.32	
15/03	10h40	NaN	NaN	274.00	5.24	44.60	2.42	
15/03	10h50	274.50	15.96	285.33	3.08	49.03	2.48	
15/03	12h50	NaN	NaN	366.00	3.67	77.07	3.69	
15/03	13h07	291.00	3.93	324.33	4.13	68.50	4.25	
15/03	16h40	264.00	2.78	305.50	3.77	65.25	3.95	
15/03	16h50	221.33	3.35	315.33	1.79	65.60	13.62	
16/03	13h15	227.00	1.74	331.00	3.67	72.10	3.81	
16/03	13h25	179.00	3.50	NaN	NaN	39.63	3.51	
16/03	16h23	359.00	47.59	214.33	6.50	44.63	2.73	
16/03	16h30	218.67	3.35	183.00	2.83	41.47	2.84	
17/03	10h30	225.67	3.12	194.67	4.20	48.97	2.65	
17/03	10h55	120.67	3.34	122.33	6.20	39.10	2.59	
17/03	13h20	190.33	1.40	263.00	2.07	49.73	2.30	
17/03	13h30	192.00	6.33	259.00	4.79	53.40	3.56	
17/03	15h04	177.67	5.73	250.00	2.11	49.70	2.32	
17/03	15h12	181.33	4.52	261.67	13.84	58.43	2.93	
18/03	07h50	121.00	3.49	168.50	3.92	35.53	3.01	
18/03	08h10	265.00	12.80	197.33	4.38	37.33	2.78	
18/03	09h24	209.67	3.78	176.33	3.63	35.50	2.39	
18/03	09h28	214.00	1.74	184.67	6.15	41.07	3.83	
18/03	13h39	181.67	2.24	170.33	3.42	35.47	3.09	
18/03	13h50	359.50	3.56	176.00	6.75	38.03	2.74	
22/03	08h35	132.67	2.23	263.33	3.55	81.73	4.10	
22/03	08h40	133.67	4.16	276.50	3.78	85.80	7.42	
22/03	11h00	118.67	1.37	261.67	5.30	84.40	4.18	
22/03	11h05	119.67	2.23	260.67	15.02	101.00	2.55	
22/03	12h40	116.33	3.97	264.00	19.17	85.53	4.10	
22/03	12h50	118.00	1.44	257.00	6.68	93.37	2.86	
22/03	16h15	100.00	6.51	229.67	1.88	84.80	2.30	
22/03	16h20	109.00	4.63	248.67	5.00	94.77	8.19	
23/03	07h29	82.00	6.51	178.33	1.98	67.00	2.75	
23/03	07h35	241.50	9.65	187.67	6.15	67.53	2.35	
23/03	13h40	102.00	3.49	150.00	1.92	61.93	4.62	
23/03	13h52	268.67	2.87	498.67	7.70	186.67	4.73	
24/03	07h01	141.33	8.33	254.33	2.55	NaN	NaN	
24/03	07h10	136.00	3.91	258.67	3.09	74.27	2.78	
15/04	09h35	196.33	3.35	346.00	19.16	76.40	2.65	Variations de granulométrie
15/04	09h47	249.33	4.53	334.00	2.98	81.10	3.67	
15/04	13h17	313.33	91.59	333.33	4.66	80.70	4.29	
15/04	13h20	224.00	13.05	335.67	2.51	84.23	7.56	
18/04	07h21	122.00	1.17	204.00	2.80	56.57	2.82	
18/04	07h26	219.05	5.69	215.00	1.77	57.27	2.31	
18/04	10h07	179.52	1.99	203.67	4.19	50.87	2.99	
18/04	10h12	203.33	2.01	206.67	3.60	51.27	2.92	
18/04	14h23	180.95	2.67	198.33	7.07	44.63	2.37	
18/04	14h40	233.57	5.02	419.33	4.67	116.00	3.21	
19/04	08h21	185.00	7.00	288.67	4.14	64.90	2.81	
19/04	08h28	276.19	7.39	302.33	2.52	63.43	4.11	
19/04	10h05	256.00	3.03	304.00	2.71	63.13	6.67	

19/04	10h10	314.67	6.75	305.67	2.19	61.20	3.44	
19/04	15h25	253.13	4.40	273.67	1.82	57.20	3.50	
19/04	15h32	299.17	6.65	274.67	3.96	54.13	3.94	
20/04	07h14	215.83	2.82	222.00	8.87	39.40	2.84	
20/04	07h19	318.33	4.76	237.00	3.71	39.53	2.47	
20/04	11h20	246.67	1.78	216.33	4.00	42.10	3.06	
20/04	11h28	287.50	8.17	218.00	2.15	35.33	2.47	
20/04	17h36	346.25	260.84	213.33	4.19	36.33	4.57	
20/04	17h45	314.17	6.66	216.00	1.76	36.83	4.51	
21/04	14h14	219.63	1.57	178.33	9.00	29.90	3.47	
21/04	14h24	229.44	3.90	374.00	6.42	81.97	3.14	
27/04	07h05	139.33	4.47	160.00	6.00	29.80	3.04	
27/04	07h16	188.33	21.32	158.67	2.03	29.00	2.41	
27/04	08h36	175.56	4.75	155.67	2.04	28.63	5.98	
27/04	08h43	196.19	5.40	154.00	3.13	26.77	3.14	
27/04	12h35	190.00	2.47	158.33	2.03	28.17	2.86	
27/04	12h50	819.00	32.08	302.50	9.74	33.03	6.24	
28/04	07h41	323.89	3.21	246.00	2.12	28.30	3.45	
28/04	07h48	402.78	10.66	252.00	1.70	28.57	2.41	
28/04	10h28	326.11	3.21	242.00	2.75	31.83	5.91	
28/04	10h35	275.56	5.21	415.50	16.01	105.00	7.22	
24/05	08h45	305.00	2.96	391.67	6.59	68.47	2.43	Variations de densités
24/05	08h50	310.00	3.56	384.67	4.14	64.87	2.79	
24/05	11h32	360.00	13.11	434.33	2.22	64.93	2.93	
24/05	11h37	362.00	5.62	434.00	5.25	75.73	2.46	
25/05	07h50	329.33	10.36	403.67	4.67	65.77	3.82	
25/05	07h55	342.67	4.60	405.67	3.08	67.83	6.94	
25/05	10h25	325.33	3.85	382.50	16.01	59.57	4.29	
25/05	10h30	370.00	38.26	417.33	8.25	60.20	8.86	
25/05	10h35	325.33	6.76	361.00	6.66	39.90	17.39	
25/05	10h40	501.00	7.27	436.67	2.55	42.53	2.65	
30/05	08h35	192.00	3.46	205.67	2.60	32.63	6.90	
30/05	08h42	556.00	14.15	378.33	8.25	27.63	4.09	
30/05	08h52	506.67	3.24	368.33	4.32	26.67	2.86	
30/05	08h57	493.00	7.26	359.00	4.60	30.70	4.97	
30/05	09h45	434.67	3.98	348.00	2.70	28.17	3.47	
30/05	09h50	422.00	13.14	349.00	1.64	28.10	3.40	
30/05	13h00	391.33	4.64	338.00	2.70	27.13	4.03	
30/05	13h05	390.67	4.64	338.00	3.67	28.27	3.50	
30/05	14h58	367.00	7.13	329.67	4.66	29.47	6.99	
30/05	15h10	532.67	6.45	376.67	7.67	29.83	5.76	
Minimum		**48.00**	**-**	**62.67**	**-**	**17.73**	**-**	Tout
Médiane		**236.83**	**-**	**277.67**	**-**	**44.63**	**-**	
Moyenne		**268.26**	**-**	**324.67**	**-**	**51.39**	**-**	
Maximum		**819.00**	**-**	**1030.33**	**-**	**186.67**	**-**	

Annexe 7 : Récapitulatifs des résultats statistiques des essais de robustesses

Pour les variations des concentrations

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.8	21.8	21.1	41.9	**19.3**	21.0	37.1
	Moy.	59.4	65.3	22.8	26.3	46.2	**19.7**	22.8	43.7
	Max	265.7	269.7	**30.6**	113.4	176.4	42.5	150.4	122.3
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	2.8	4.4	4.7	**2.0**	3.2	2.8
	Moy.	30.6	33.5	9.6	9.7	11.7	**8.6**	9.4	11.1
	Max	232.2	204.1	102.4	71.0	> 10^3	> 10^3	> 10^3	**41.8**

Tableau A7-1 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (Variations de concentration)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	98.7	155.2	62.3	62.5	182.6	95.4	80.2	918.5
	Moy.	118.2	162.1	**72.6**	85.9	284.7	120.4	83.2	> 10^3
	Max	> 10^3	597.3	**216.4**	318.1	349.6	> 10^3	278.9	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	95.0	215.4	270.7	341.6	NaN	84.9	**57.3**
	Moy.	NaN	123.5	> 10^3	> 10^3	665.1	NaN	87.6	101.7
	Max	NaN	222.5	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	216.6	934.7
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	13.7	7.1	7.0	9.1	**2.1**	4.7	4.6	42.9
	Moy.	22.0	32.5	11.9	13.4	**5.8**	34.3	14.1	159.6
	Max	> 10^3	261.6	71.7	67.7	**7.1**	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	8.8	92.6	84.2	77.4	NaN	4.5	6.4
	Moy.	NaN	15.7	247.9	> 10^3	686.2	NaN	13.5	12.8
	Max	NaN	63.0	451.5	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	29.3

Tableau A7-2 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (Variations de concentration)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70.1	75.3	49.9	**0.9**	$> 10^3$	130.3	207.7	**0.9**
	Moy.	89.3	80.7	**59.3**	111.6	$> 10^3$	261.8	$> 10^3$	$> 10^3$
	Max	873.3	375.0	**190.7**	695.5	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	114.5	71.5	134.9	NaN	280.9	$> 10^3$
	Moy.	NaN	NaN	$> 10^3$	220.0	293.6	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$
	Max	NaN	NaN	$> 10^3$	568.5	723.3	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32.3	16.1	18.2	**0.3**	NaN	19.4	170.2	**0.3**
	Moy.	49.1	49.4	**33.9**	45.2	NaN	81.7	179.8	$> 10^3$
	Max	246.1	270.6	564.0	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	**214.4**	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	69.4	67.3	86.8	NaN	101.6	$> 10^3$
	Moy.	NaN	NaN	387.8	$> 10^3$	610.2	NaN	700.8	$> 10^3$
	Max	NaN	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$

Tableau A7-3 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (Variations de concentration)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	69.5	67.8	23.2	65.2	69.2	34.0
GP_{TEH}	-	-	76.2	70.8	31.0	70.5	72.6	42.2
I_{TK}	-	-	-	100.0	21.0	**99.1**	95.7	29.4
GP_{TK}	-	-	-	-	25.0	99.0	99.4	30.7
I_{EFS}	-	-	-	-	-	23.6	24.5	31.4
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	95.8	29.7
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	18.2
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-4 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (Variations de concentration)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	94	89	93	0	72	70	**100**	NaN	59	**100**	**100**	98	NaN	64	47
GP_{TEH}	-	-	91	91	0	93	90	**100**	NaN	90	**100**	97	93	NaN	88	40
I_{TK}	-	-	-	100	0	93	92	**100**	NaN	86	**100**	98	79	NaN	78	48
GP_{TK}	-	-	-	-	0	94	94	**100**	NaN	96	**100**	98	76	NaN	90	53
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	5	NaN	0	56	0	0	NaN	0	2
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	96	**100**	NaN	**100**	**100**	92	71	NaN	98	34
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	NaN	99	**100**	93	72	NaN	**100**	45
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	94	69	NaN	99	26
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	91	93
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	69	91
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-5 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (Variations de concentration)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	**100**	99	NaN	**100**	**100**	90	NaN	NaN	**100**	97	98	NaN	**100**	**100**
GP_{TEH}	-	-	95	99	NaN	**100**	**100**	91	NaN	NaN	**100**	95	98	NaN	**100**	**100**
I_{TK}	-	-	-	88	NaN	99	**100**	91	NaN	NaN	**100**	85	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	99	**100**	90	NaN	NaN	**100**	93	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	NaN	NaN	**100**	99	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	**100**	88	89	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-6 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (Variations de concentration)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	20.6	14.7	**32.4**	26.5	2.9	26.5	17.6	0.0

Tableau A7-7 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de concentration)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	8.8	8.8	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	11.8
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	**35.3**	5.9	**35.3**	0.0	0.0	0.0

Tableau A7-8 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (Variations de concentration)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	5.9
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	29.4	**52.9**	11.8	0.0	17.6	20.6

Tableau A7-9 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (Variations de concentration)

Pour les variations de températures

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.8	21.8	21.1	41.9	**19.3**	20.9	37.1
	Moy.	57.4	62.1	21.9	21.2	42.2	**19.4**	21.2	37.1
	Max	267.1	272.1	**23.1**	26.1	109.8	45.7	165.6	37.8
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	4.8	5.1	4.7	**4.0**	4.6	9.5
	Moy.	54.5	58.5	20.9	19.7	**14.4**	19.1	20.4	40.3
	Max	262.8	195.8	84.3	**62.8**	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	191.6

Tableau A7-10 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (Variations de température)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	98.7	155.2	62.3	62.5	212.3	95.4	80.2	761.5
	Moy.	107.9	155.9	62.7	63.5	288.2	109.7	80.6	$> 10^3$
	Max	$> 10^3$	602.0	70.1	98.9	352.6	$> 10^3$	298.6	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	767.9	98.4	**39.8**	206.8	341.5	NaN	84.8	57.3
	Moy.	837.7	108.6	$> 10^3$	610.2	472.3	NaN	85.1	**57.4**
	Max	$> 10^3$	158.5	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	229.5	**57.5**
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	13.7	7.1	7.1	9.2	**3.1**	9.6	7.2	46.7
	Moy.	33.4	59.0	21.7	22.5	**6.3**	35.4	27.7	449.1
	Max	$> 10^3$	253.1	63.8	61.4	**7.1**	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	43.3	10.2	5.7	53.4	65.5	NaN	7.0	10.8
	Moy.	116.5	36.5	335.8	496.0	$> 10^3$	NaN	28.4	22.6
	Max	134.7	126.6	415.7	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	35.9

Tableau A7-11 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (Variations de température)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70.1	75.3	49.9	42.5	> 10^3	130.3	214.0	**2.6**
	Moy.	76.0	75.8	52.8	**48.4**	> 10^3	177.3	442.7	558.1
	Max	878.2	378.8	**64.0**	176.1	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	257.8	NaN	47.9	70.2	134.9	NaN	451.5	> 10^3
	Moy.	279.0	NaN	565.4	140.1	200.1	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	446.8	NaN	> 10^3	346.7	507.7	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32.3	16.1	19.1	19.7	NaN	39.3	163.9	**2.5**
	Moy.	77.8	85.5	61.5	**57.3**	NaN	214.4	176.5	3642.0
	Max	265.0	275.2	392.4	216.8	NaN	> 10^3	206.9	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	46.5	NaN	11.1	50.7	73.7	NaN	93.8	> 10^3
	Moy.	79.5	NaN	472.6	996.9	> 10^3	NaN	840.0	> 10^3
	Max	**85.7**	NaN	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau A7-12 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (Variations de température)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	98.2	97.7	8.7	97.9	99.0	98.3
GP_{TEH}	-	-	99.7	99.5	15.0	99.4	99.4	99.5
I_{TK}	-	-	-	100.0	2.7	99.4	**99.9**	96.5
GP_{TK}	-	-	-	-	2.8	99.4	**99.9**	96.3
I_{EFS}	-	-	-	-	-	2.6	2.3	1.4
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100.0	96.8
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	97.9
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-13 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (Variations de température)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	99	99	0	99	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	99	98
GP_{TEH}	-	-	**100**	**100**	0	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	99
I_{TK}	-	-	-	100	0	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	94
GP_{TK}	-	-	-	-	0	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	94
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	1	10	0	7	0	0	NaN	0	0
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	96
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	96
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	**100**
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	NaN	**100**	96
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	96
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-14 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (Variations de température)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	99	99	NaN	**100**	**100**	99	**100**	NaN	**100**	99	99	NaN	**100**	100
GP_{TEH}	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
I_{TK}	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**	95	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	93	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	100
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	100
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	100
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	100
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-15 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (Variations de température)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	**30.8**	**30.8**	15.4	15.4	0.0	15.4	23.1	7.7

Tableau A7-16 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de température)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	69.2
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	**92.3**	38.5	30.8	0.0	0.0	7.7

Tableau A7-17 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (Variations de température)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.4	0.0	0.0
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	92.3	7.7	15.4	0.0	**100.0**	**100.0**

Tableau A7-18 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (Variations de température)

Pour les variations de couleurs

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.8	21.8	21.1	41.9	**19.3**	21.0	37.1
	Moy.	58.4	62.6	21.9	21.3	42.7	**19.5**	21.3	37.1
	Max	266.5	271.6	**26.5**	43.0	65.3	43.6	152.3	51.3
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	3.3	4.4	5.2	**2.5**	3.9	3.6
	Moy.	37.7	41.9	14.7	**13.9**	18.9	15.8	15.8	32.7
	Max	**212.2**	230.2	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	587.3

Tableau A7-19 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (Variations de couleur)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	98.7	155.2	62.3	62.5	246.3	95.4	80.2	766.7
	Moy.	115.2	157.0	62.7	64.7	285.9	121.4	80.9	> 10^3
	Max	> 10^3	601.0	123.3	126.3	360.2	> 10^3	285.2	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	23.4	92.5	**1.3**	207.3	341.5	> 10^3	84.8	57.3
	Moy.	784.6	114.7	> 10^3	999.2	774.4	> 10^3	85.6	**57.4**
	Max	> 10^3	189.2	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	221.8	**61.5**
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	13.7	7.1	7.0	9.1	4.4	6.0	4.5	20.8
	Moy.	25.3	41.3	16.1	16.6	**6.2**	36.1	22.6	249.4
	Max	> 10^3	280.5	> 10^3	255.5	**7.1**	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	3.8	8.1	**0.2**	53.7	68.8	14.2	4.2	6.7
	Moy.	117.7	24.7	290.0	> 10^3	> 10^3	14.2	21.7	22.5
	Max	127.5	158.9	440.2	> 10^3	> 10^3	14.2	> 10^3	107.3

Tableau A7-20 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (Variations de couleur)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70.1	75.3	49.9	22.6	> 10^3	130.3	182.6	**0.7**
	Moy.	80.8	76.4	52.0	**50.8**	> 10^3	215.1	578.7	478.5
	Max	876.1	378.2	**80.2**	195.7	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	21.4	NaN	1.7	70.2	134.9	NaN	124.8	28.5
	Moy.	262.2	NaN	701.2	230.0	335.0	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	348.4	NaN	> 10^3	416.6	558.5	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32	16	18	7	NaN	24	165	**0**
	Moy.	56	61	40	**39**	NaN	462	176	> 10^3
	Max	233	262	> 10^3	518	NaN	> 10^3	386	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	5	NaN	**0**	54	77	NaN	44	> 10^3
	Moy.	80	NaN	383	683	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	**83**	NaN	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau A7-21 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (Variations de couleur)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	95.7	95.6	43.7	95.6	98.1	96.3
GP_{TEH}	-	-	98.5	98.5	47.6	98.4	98.4	98.8
I_{TK}	-	-	-	100.0	27.4	98.1	**99.8**	92.2
GP_{TK}	-	-	-	-	27.1	98.1	99.7	90.1
I_{EFS}	-	-	-	-	-	26.7	29.5	17.5
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100.0	91.4
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	92.7
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-22 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (Variations de couleur)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	98	98	0	97	97	**100**	99	94	99	**100**	**100**	NaN	98	53
GP_{TEH}	-	-	99	99	0	99	99	**100**	99	98	99	99	**100**	NaN	99	81
I_{TK}	-	-	-	100	0	**100**	99	**100**	99	89	99	**100**	**100**	0	99	48
GP_{TK}	-	-	-	-	0	**100**	**100**	**100**	99	91	99	**100**	**100**	0	99	51
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	2	0	0	20	0	0	0	0	0
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	99	93	99	**100**	**100**	NaN	**100**	76
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	99	90	99	**100**	**100**	NaN	**100**	69
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	**100**	**100**	100	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99	99	NaN	**100**	NaN	99	99
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	0	**100**	57
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	0	99	99
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	0	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	0
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-23 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (Variations de couleur)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	98	99	NaN	**100**	**100**	60	99	NaN	99	98	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TEH}	-	-	99	99	NaN	**100**	**100**	59	99	NaN	99	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{TK}	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**	64	99	NaN	99	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	66	99	NaN	99	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	96	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	99	99	99	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	NaN	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-24 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (Variations de couleur)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	39.5	**41.9**	7.0	7.0	4.7	7.0	7.0	32.6

Tableau A7-25 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de couleur)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	27.9
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	2.3	0.0	**58.1**	44.2	7.0	0.0	0.0	2.3

Tableau A7-26 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (Variations de couleur)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	11.6	9.3	2.3	7.0	0.0	7.0	2.3	0.0
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	67.4	44.2	2.3	0.0	76.7	**95.3**

Tableau A7-27 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (Variations de couleur)

Pour les variations de granulométries

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.22	61.83	21.83	22.38	41.86	**19.32**	23.09	37.09
	Moy.	62.36	67.73	21.89	22.98	42.60	**19.85**	27.71	37.19
	Max	267.59	261.69	**23.77**	29.45	71.93	45.35	158.58	42.27
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	**4.2**	4.9	5.0	3.7	6.1	4.8
	Moy.	21.1	23.7	**13.7**	14.4	17.9	104.0	120.3	24.2
	Max	53.1	83.3	**23.4**	24.1	> 10^3	> 10^3	> 10^3	43.5

Tableau A7-28 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (Variations de granulométrie)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	98.7	155.2	62.3	65.3	239.2	95.4	84.0	864.4
	Moy.	138.6	166.7	62.5	66.7	283.6	221.3	88.9	> 10^3
	Max	> 10^3	577.1	77.5	110.1	317.1	> 10^3	286.8	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	107.6	245.1	206.6	337.7	NaN	88.6	**57.3**
	Moy.	NaN	116.8	> 10^3	759.3	752.8	NaN	91.5	**57.4**
	Max	NaN	150.5	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	221.1	**62.6**
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	13.7	7.1	7.0	9.4	**4.1**	8.5	9.0	64.2
	Moy.	19.0	22.3	15.5	16.8	**6.2**	> 10^3	946.1	209.1
	Max	> 10^3	87.5	24.6	26.7	**7.1**	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	13.8	25.9	53.8	56.9	NaN	9.2	6.6
	Moy.	NaN	29.0	395.6	268.1	> 10^3	NaN	730.6	19.8
	Max	NaN	46.6	472.4	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	29.0

Tableau A7-29 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (Variations de granulométrie)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70.1	75.3	49.9	43.4	> 10^3	130.3	349.1	**2.0**
	Moy.	106.5	84.5	**51.4**	47.6	> 10^3	542.0	576.6	450.5
	Max	880.0	365.8	**58.6**	195.7	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	134.5	70.2	133.5	NaN	265.5	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	804.1	185.0	314.6	NaN	3717.0	> 10^3
	Max	NaN	NaN	> 10^3	457.8	715.7	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32.3	**16.1**	18.2	20.1	NaN	32.5	164.6	628.1
	Moy.	39.1	**35.4**	37.3	37.2	NaN	654.8	175.0	> 10^3
	Max	76.2	99.4	65.2	**62.5**	NaN	> 10^3	182.1	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	31.2	43.9	65.3	NaN	60.5	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	593.2	334.1	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	NaN	NaN	993.5	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau A7-30 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (Variations de granulométrie)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	46.6	46.7	40.6	44.0	45.8	44.0
GP_{TEH}	-	-	49.5	49.5	45.8	46.7	47.5	47.2
I_{TK}	-	-	-	100.0	17.5	88.4	97.9	96.3
GP_{TK}	-	-	-	-	17.5	89.2	**98.4**	96.2
I_{EFS}	-	-	-	-	-	9.3	12.7	18.9
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100.0	91.6
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	96.5
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-31 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (Variations de granulométries)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	90	46	47	0	43	38	**100**	NaN	57	**100**	**100**	**100**	NaN	38	34
GP_{TEH}	-	-	42	43	0	39	36	**100**	NaN	49	98	96	84	NaN	36	34
I_{TK}	-	-	-	100	0	**100**	62	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	65	76
GP_{TK}	-	-	-	-	0	**100**	65	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	68	76
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	7	NaN	0	30	0	0	NaN	0	0
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	97
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	NaN	88	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	89
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	100
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	NaN	89	85
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-32 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (Variations de granulométrie)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	85	77	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	98	98	NaN	**100**	**100**
GP_{TEH}	-	-	70	66	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	93	93	NaN	**100**	**100**
I_{TK}	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-33 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (Variations de granulométrie)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	14.7	17.6	**23.5**	**23.5**	8.8	11.8	8.8	11.8

Tableau A7-34 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de granulométrie)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.8	0.0	11.8
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	**97.1**	64.7	14.7	0.0	0.0	0.0

Tableau A7-35 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (Variations de granulométrie)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	0.0	0.0
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	88.2	41.2	29.4	0.0	41.2	**97.1**

Tableau A7-36 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (Variations de granulométrie)

Pour les variations de densités

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.9	21.8	22.5	41.9	**19.4**	23.1	37.1
	Moy.	84.1	81.6	22.0	23.5	43.4	**21.8**	33.8	37.4
	Max	267.4	253.7	**29.9**	28.5	146.7	43.3	144.4	44.0
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	2.9	5.1	4.7	**2.0**	6.4	4.4
	Moy.	16.0	20.6	**8.8**	9.2	10.3	33.7	25.6	24.0
	Max	39.0	68.0	**12.7**	13.5	17.9	> 10^3	> 10^3	507.5

Tableau A7-37 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (Variations de densité)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	98.8	155.3	62.3	66.1	198.2	95.6	84.8	> 10^3
	Moy.	314.8	197.4	62.9	69.6	295.4	424.7	100.9	> 10^3
	Max	2198.7	559.7	199.8	105.9	312.7	> 10^3	268.8	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	112.9	> 10^3	206.4	337.7	NaN	89.3	**57.3**
	Moy.	NaN	123.2	> 10^3	> 10^3	620.1	NaN	99.8	**57.5**
	Max	NaN	216.9	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	209.8	**64.1**
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	13.7	7.1	7.0	9.4	**2.5**	6.9	9.6	172.1
	Moy.	50.4	19.2	10.7	11.6	**6.0**	144.0	49.3	453.2
	Max	> 10^3	70.3	14.6	15.9	**6.5**	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	14.4	339.0	54.0	58.4	NaN	10.0	6.5
	Moy.	NaN	20.1	385.2	199.2	441.4	NaN	24.3	18.8
	Max	NaN	25.7	495.7	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	105.6

Tableau A7-38 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (Variations de densité)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70.1	75.4	49.9	43.5	> 10^3	130.4	783.1	**1.3**
	Moy.	196.0	103.2	**52.7**	58.5	> 10^3	1097.2	978.8	514.0
	Max	879.3	355.9	**168.7**	190.8	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	718.3	70.2	133.3	NaN	> 10^3	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	> 10^3	254.4	281.2	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	NaN	NaN	> 10^3	398.4	636.2	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32.3	**16.1**	18.2	20.0	NaN	44.3	174.8	NaN
	Moy.	35.5	30.5	25.7	**25.5**	NaN	161.6	179.6	NaN
	Max	57.3	81.8	103.3	**43.6**	NaN	> 10^3	182.7	NaN
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	421.7	45.2	66.5	NaN	583.5	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	496.6	148.7	379.0	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	NaN	NaN	695.0	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau A7-39 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (Variations de densité)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	57.7	57.7	12.2	58.8	71.2	23.2
GP_{TEH}	-	-	73.1	73.4	10.5	73.0	72.5	22.8
I_{TK}	-	-	-	100.0	0.4	70.1	86.7	**94.8**
GP_{TK}	-	-	-	-	1.1	68.7	84.9	**94.8**
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0.0	0.0	2.3
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100.0	21.5
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	21.5
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-40 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (Variations de densité)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	84	**100**	**100**	0	98	83	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	NaN	83	40
GP_{TEH}	-	-	69	70	5	80	79	**100**	NaN	71	**100**	83	NaN	NaN	79	22
I_{TK}	-	-	-	100	0	100	87	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	87	22
GP_{TK}	-	-	-	-	0	100	87	**100**	NaN	**100**	**100**	99	**100**	NaN	87	29
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	9	NaN	0	57	0	0	NaN	0	0
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	**100**	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	33
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	91	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	12
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	NaN	91	67
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-41 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (Variations de densité)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	78	84	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	86	NaN	NaN	**100**	**100**
GP_{TEH}	-	-	76	79	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	86	NaN	NaN	**100**	**100**
I_{TK}	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	NaN	NaN	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	**100**	**100**	NaN	NaN	**100**	**100**
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	**100**	**100**
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	**100**
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-42 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (Variations de densité)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	10.5	**26.3**	5.3	15.8	15.8	**26.3**

Tableau A7-43 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (Variations de densité)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	15.8
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	**100.0**	84.2	10.5	0.0	0.0	10.5

Tableau A7-44 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (Variations de densité)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	**100.0**	15.8	31.6	0.0	15.8	**100.0**

Tableau A7-45 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (Variations de densité)

Pour le test les particules de Chassieu

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	NaN	61.8	**21.8**	22.4	41.9	NaN	23.4	37.1
	Moy.	NaN	171.0	**21.9**	23.0	45.0	NaN	97.4	43.3
	Max	NaN	259.8	**29.6**	88.1	191.2	NaN	147.4	140.4
Relatives (%)	Min	NaN	9.1	2.9	5.0	**4.7**	NaN	6.8	2.8
	Moy.	NaN	17.0	**15.9**	16.0	18.2	NaN	21.4	31.0
	Max	NaN	**69.7**	85.0	64.3	> 10^3	NaN	> 10^3	197.0

Tableau A7-46 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (avec les particules de Chassieu)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	NaN	155.2	62.3	64.9	152.8	NaN	84.7	NaN
	Moy.	NaN	382.2	**62.6**	66.7	285.6	NaN	191.7	NaN
	Max	NaN	572.8	**192.3**	239.2	355.8	NaN	274.7	NaN
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	99.2	**12.5**	206.4	337.8	NaN	89.2	57.3
	Moy.	NaN	114.0	> 10^3	836.5	764.7	NaN	157.0	125.6
	Max	NaN	208.4	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	213.9	948.0
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	NaN	7.1	7.0	9.4	1.7	NaN	9.7	NaN
	Moy.	NaN	15.3	17.1	18.2	**6.3**	NaN	24.6	NaN
	Max	NaN	72.1	64.1	62.1	**7.1**	NaN	> 10^3	NaN
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	11.9	**1.6**	54.4	79.5	NaN	9.9	6.4
	Moy.	NaN	30.1	351.3	> 10^3	417.3	NaN	18.4	23.9
	Max	NaN	134.9	533.8	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	46.5

Tableau A7-47 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (avec les particules de Chassieu)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	NaN	75.3	49.9	43.4	> 10^3	NaN	291.1	**1.7**
	Moy.	NaN	236.3	52.2	**48.7**	> 10^3	NaN	668.5	382.5
	Max	NaN	363.3	**158.9**	437.7	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	39.4	70.2	133.2	NaN	> 10^3	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	770.3	192.3	319.3	NaN	> 10^3	> 10^3
	Max	NaN	NaN	> 10^3	508.5	767.8	NaN	> 10^3	> 10^3
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	NaN	16	18	20	NaN	NaN	165	16
	Moy.	NaN	**26**	48	43	NaN	NaN	173	> 10^3
	Max	NaN	**84**	398	211	NaN	NaN	181	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	NaN	NaN	**9**	52	89	NaN	253	> 10^3
	Moy.	NaN	NaN	485	> 10^3	363	NaN	876	> 10^3
	Max	NaN	NaN	> 10^3	> 10^3	> 10^3	NaN	> 10^3	> 10^3

Tableau A7-48 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (avec les particules de Chassieu)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TEH}	-	-	28.0	27.3	11.5	NaN	73.5	0.0
I_{TK}	-	-	-	100.0	50.3	NaN	**96.4**	87.4
GP_{TK}	-	-	-	-	49.6	NaN	96.0	87.5
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	20.5	54.3
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	NaN
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-49 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (avec les particules de Chassieu)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TEH}	-	-	29	29	1	NaN	84	NaN	NaN	30	33	45	45	NaN	82	0
I_{TK}	-	-	-	100	0	NaN	95	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	95	45
GP_{TK}	-	-	-	-	0	NaN	95	NaN	NaN	**100**	**100**	**100**	**100**	NaN	95	58
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	0	NaN	NaN	0	28	0	0	NaN	0	4
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	96	**100**	99	**100**	NaN	**100**	NaN
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	NaN	96	80
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	NaN	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	99	87
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	**100**	81
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-50 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (avec les particules de Chassieu)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TEH}	-	-	31	31	NaN	NaN	71	0	NaN	NaN	67	46	46	NaN	100	100
I_{TK}	-	-	-	100	NaN	NaN	100	57	NaN	NaN	100	100	100	NaN	100	100
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	NaN	100	42	NaN	NaN	100	100	100	NaN	100	100
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	NaN	100	100	100	NaN	100	100
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	100	100	100	NaN	NaN	100
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	NaN	100	100
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	100	100
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	100	100
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-51 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (avec les particules de Chassieu)

Pour la globalité des tests

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Absolues (mg/L)	Min	56.2	61.8	21.8	21.1	41.9	**19.3**	20.9	37.1
	Moy.	59.7	69.9	22.1	23.0	43.6	**19.7**	27.2	38.3
	Max	267.6	272.1	**30.6**	113.4	191.2	45.7	165.6	140.4
Relatives (%)	Min	8.7	9.1	2.8	4.4	4.7	2.0	3.2	**2.8**
	Moy.	37.4	39.5	14.0	**13.8**	26.3	36.1	40.1	29.6
	Max	262.8	**230.2**	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	587.3

Tableau A7-52 : Incertitudes types absolues et relatives pour les MES (pour la globalité des tests)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	99	155	62	63	153	95	80	761
	Moy.	123	172	**65**	70	288	151	89	> 10^3
	Max	> 10^3	602	**216**	318	360	> 10^3	299	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	23	93	**1**	206	338	> 10^3	85	57
	Moy.	799	117	> 10^3	954	695	> 10^3	91	67
	Max	> 10^3	222	> 10^3	> 10^3	> 10^3	> 10^3	229	948
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	14	7	7	9	2	5	5	21
	Moy.	26	39	16	17	**6**	850	241	312
	Max	> 10^3	280	> 10^3	256	**7**	> 10^3	> 10^3	> 10^3
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	4	8	**0**	53	57	14	4	6
	Moy.	115	26	327	> 10^3	> 10^3	14	189	21
	Max	135	159	534	> 10^3	> 10^3	14	> 10^3	107

Tableau A7-53 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOb (pour la globalité des tests)

Incertitudes types		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Absolues (mg/L)	Min	70	75	50	**1**	$> 10^3$	130	183	**1**
	Moy.	90	87	**54**	64	$> 10^3$	325	680	989
	Max	880	379	**191**	696	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	21	NaN	2	70	133	NaN	125	28
	Moy.	267	NaN	844	208	299	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$
	Max	447	NaN	$> 10^3$	571	782	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$
		I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Relatives (%)	Min	32	16	18	**0**	NaN	19	164	**0**
	Moy.	57	58	**41**	42	NaN	302	177	$> 10^3$
	Max	265	275	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	386	$> 10^3$
		GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
	Min	5	NaN	**0**	44	65	NaN	44	$> 10^3$
	Moy.	79	NaN	466	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$
	Max	**86**	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	NaN	$> 10^3$	$> 10^3$

Tableau A7-54 : Incertitudes types absolues et relatives pour les DCOf (pour la globalité des tests)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
I_{TEH}	-	100.0	74.8	74.2	31.0	72.9	75.4	72.9
GP_{TEH}	-	-	75.9	74.6	35.2	76.2	76.8	72.2
I_{TK}	-	-	-	100.0	18.2	95.6	98.1	89.2
GP_{TK}	-	-	-	-	18.9	96.0	**99.1**	88.8
I_{EFS}	-	-	-	-	-	15.0	16.7	16.2
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	99.0	85.7
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	87.4
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-55 : Taux de redondance entre les capteurs pour les MES (pour la globalité des tests)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	96	81	82	0	76	74	**100**	99	75	**100**	**100**	**100**	NaN	72	59
GP_{TEH}	-	-	78	78	0	80	79	**100**	99	79	96	96	93	NaN	78	64
I_{TK}	-	-	-	100	0	98	86	**100**	99	95	**100**	**100**	96	0	84	62
GP_{TK}	-	-	-	-	0	99	88	**100**	99	97	**100**	**100**	96	0	87	65
I_{EFS}	-	-	-	-	-	0	0	4	2	0	33	0	0	0	0	0
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	99	**100**	99	98	**100**	98	94	NaN	99	87
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	**100**	99	95	**100**	98	94	NaN	100	82
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**	**100**
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	**-**	**100**	99	NaN	**100**	NaN	99	99
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	99	94	0	97	76
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	**100**	**100**	0	**100**	**100**
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	0	98	98
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	93	98
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	0
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	79
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-56 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOb (pour la globalité des tests)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
I_{TEH}	-	100	93	91	NaN	100	100	83	99	NaN	100	98	99	NaN	100	100
GP_{TEH}	-	-	86	86	NaN	100	99	79	99	NaN	98	95	96	NaN	100	100
I_{TK}	-	-	-	98	NaN	100	100	81	99	NaN	100	97	100	NaN	100	100
GP_{TK}	-	-	-	-	NaN	100	100	79	99	NaN	100	99	100	NaN	100	100
I_{EFS}	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
I_{TT}	-	-	-	-	-	-	100	99	100	NaN	100	100	100	NaN	100	100
GP_{TT}	-	-	-	-	-	-	-	100	100	NaN	100	100	100	NaN	100	100
I_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	100	94	94	NaN	100	100
GP_{THC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	100	NaN	100	NaN	100	100
I_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
GP_{TKC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	NaN	100	100
I_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	NaN	100	100
GP_{Cp}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	100	100
I_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	NaN	NaN
GP_{TTC}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
s::can	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau A7-57 : Taux de redondance entre les capteurs pour les DCOf (pour la globalité des tests)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	s::can
Taux (%)	**23.1**	**23.1**	18.2	18.9	4.9	14.7	12.6	16.8

Tableau A7-58 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les MES (pour la globalité des tests)

	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	2.1	2.1	0.0	0.7	0.0	2.8	0.0	22.4
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.7	0.0	**70.6**	44.8	18.2	0.0	0.0	2.8

Tableau A7-59 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOb (pour la globalité des tests)

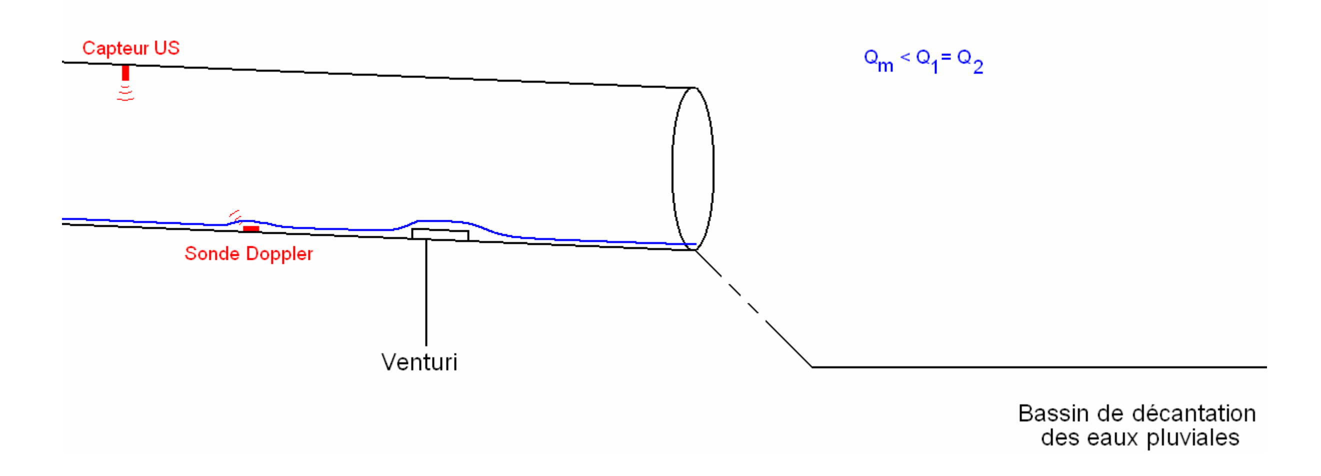
	I_{TEH}	GP_{TEH}	I_{TK}	GP_{TK}	I_{EFS}	I_{TT}	GP_{TT}	I_{THC}
Taux (%)	3.5	2.8	0.7	2.1	0.0	5.6	0.7	1.4
	GP_{THC}	I_{TKC}	GP_{TKC}	I_{Cp}	GP_{Cp}	I_{TTC}	GP_{TTC}	s::can
Taux (%)	0.0	0.0	69.9	38.5	16.1	0.0	48.3	**79.0**

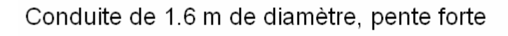
Tableau A7-60 : Taux de redondance avec les analyses en laboratoire pour les DCOf (pour la globalité des tests)

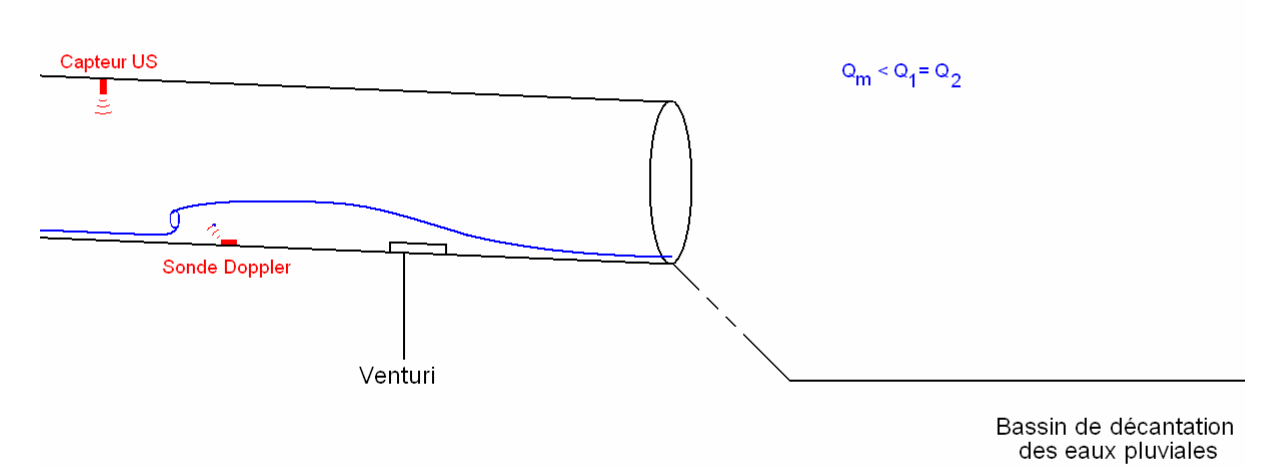
Annexe 8 : Analyse qualitative des conséquences de mesures séparées sur le site de Chassieu 2

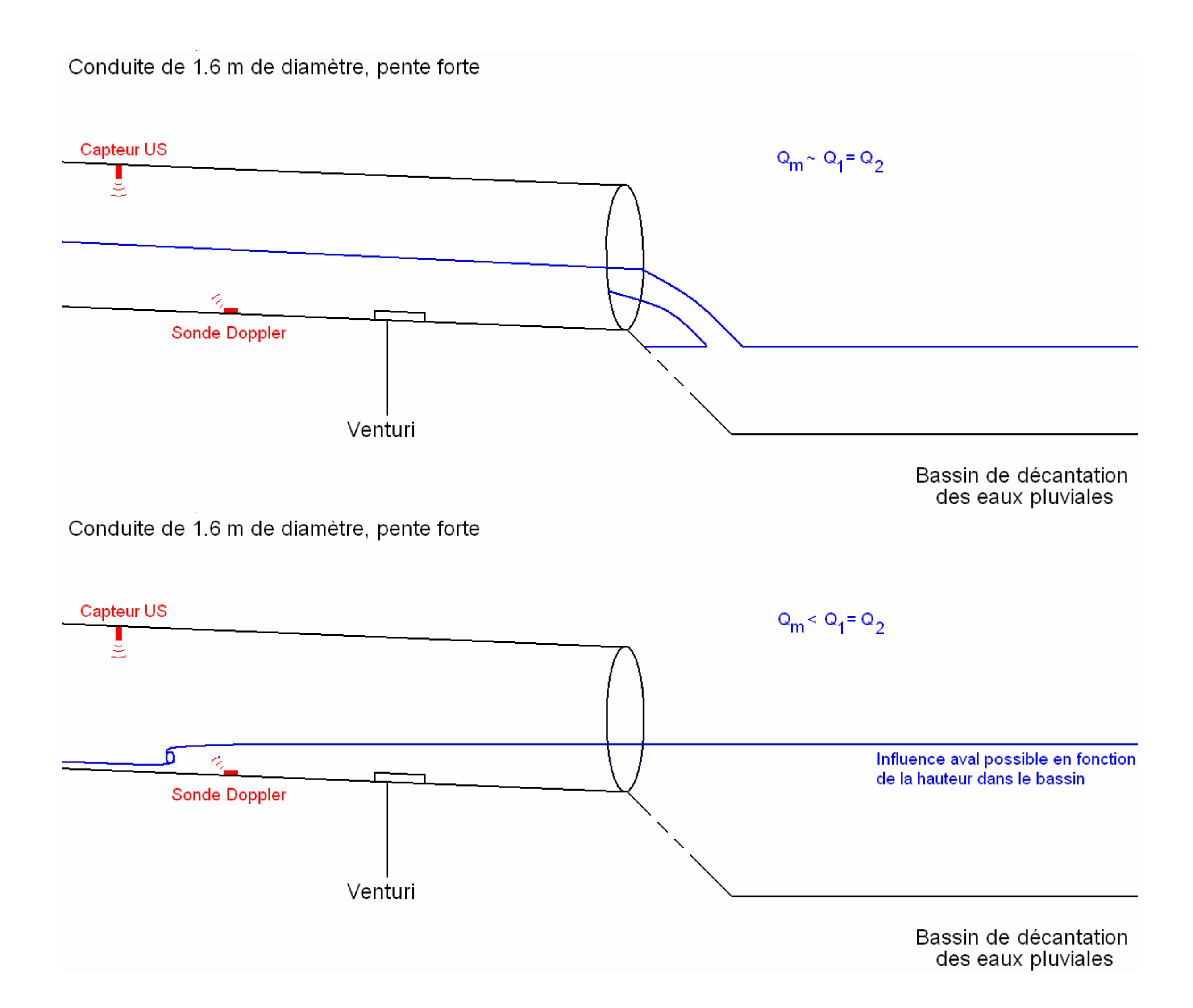
La section 1 est la section amont (section où est situé la mesure de hauteur par le capteur US), la section 2 est la section aval (au voisinage de la mesure de vitesse par le sonde Doppler). Le débit mesuré est noté Q_m, les débits dans les sections 1, respectivement 2, sont notés Q_1, respectivement Q_2.

Conduite de 1.6 m de diamètre, pente forte








Conduite de 1.6 m de diamètre, pente forte
Capteur US
$Q_m \sim Q_1 = Q_2$
Sonde Doppler
Venturi
Bassin de décantation des eaux pluviales
Conduite de 1.6 m de diamètre, pente forte
Capteur US
$Q_m < Q_1 = Q_2$
Influence aval possible en fonction de la hauteur dans le bassin
Sonde Doppler
Venturi
Bassin de décantation des eaux pluviales

Ci-dessus, la courbe de pseudo-étalonnage in situ du site métrologique est donnée.

